(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 021993 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.10.30

(21) Номер заявки
201071256

(22) Дата подачи заявки
2009.04.28

(51) Int. Cl. ***C12P 7/10*** (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)
C12P 7/06 (2006.01)
C12P 7/16 (2006.01)

(54) ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБЫ И СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТАКИХ МАТЕРИАЛОВ ОБЛУЧЕНИЕМ

(31) **61/049,404; 61/049,413; 61/049,415; 61/049,419; 61/073,496; 12/417,880**
(32) **2008.04.30; 2008.04.30; 2008.04.30; 2008.04.30; 2008.06.18; 2009.04.03**
(33) **US**
(43) **2011.06.30**
(86) **PCT/US2009/041942**
(87) **WO 2009/140057 2009.11.19**

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

(72) Изобретатель:
Медофф Маршалл (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WASIK R.J. et al., Free Radicals in Flour, Starch, and Gluten Produced by Ball-Milling, Electric Discharge, and Gamma-Irradiation. American Association of Cereal Chemists, 1973, vol. 50, p. 654-660, p. 655 "Materials and methods"

SUN YE et al., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresource Technology, 83 (2002), 1-11, с. 1, кол. 2, с. 2, кол. 1-2, с. 4, кол. 2, абзац 3. с. 6-7

MOSIER Nathan et al., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 96 (2005), 673-686, с. 674, кол. 1-2, с. 679-680

TAHERZADEH Mohammad J. et al., Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. Int. J. Mol. Sci. 2008, 9, 1621-1651, с. 1622-1623, 1627-1630

US-A-4769082

(57) Биомассу (например, растительную биомассу, животную биомассу, биомассу городских отходов) перерабатывают для продукции полезных продуктов, таких как топливо. Например, в системах могут использоваться материалы сырья, такие как целлюлозные и/или лигноцеллюлозные материалы и/или крахмальные или сахарные материалы, для продукции этанола и/или бутанола, например, путем ферментации.

021993 B1

021993 B1

Настоящее изобретение относится к переработке биомассы, а именно к способам и системам для переработки биомассы.

Уровень техники

Различные углеводы, такие как целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы, например в волокнистой форме, производят, перерабатывают и используют в больших количествах во множестве областей применения. Часто такие материалы используют однократно, а затем выбрасывают в виде отходов или просто считают отходами, например сточные воды, жмых, древесные опилки и солома.

Известно множество способов переработки биомассы. Например, в Евразийской заявке EA200970415 раскрыт способ получения сахаров из сырья биомассы, который включает предоставление сырья биомассы, предварительно обработанного облучением с помощью пучка электронов таким образом, что сырье биомассы подвергается ионизации; и осахаривание облученного сырья биомассы с использованием микроорганизма. Однако известные способы обладают множеством различных недостатков. В частности, ионизированное сырье содержит радикалы, которые могут вызывать неконтролируемую функционализацию (избыточную или недостаточную) сырья, следовательно, могут вызывать нежелательное ухудшение качества сырья в ходе его хранения и транспортировки, снижение его растворимости, устойчивости к окислению, термической и химической стабильности и чувствительности к воздействию микроорганизмов. Таким образом, существует потребность в новых способах переработки биомассы, которые не будут иметь указанных недостатков. Настоящее изобретение позволяет решить эту задачу.

Сущность изобретения

Биомасса может быть переработана для изменения ее структуры на одном или нескольких уровнях. Затем переработанную биомассу можно использовать, например, в качестве источника материалов и/или топлива.

Главным образом, изобретение относится к способам изменения молекулярной и/или надмолекулярной структуры исходного сырья биомассы. Как рассмотрено ниже, в некоторых вариантах осуществления способы включают облучение и гашение сырья биомассы. В других вариантах осуществления способы включают облучение сырья, охлаждение сырья и снова облучение сырья.

Углеводсодержащие материалы (например, материалы биомассы) или полученные из биомассы материалы, такие как крахмальные материалы, целлюлозные материалы, лигноцеллюлозные материалы, или материалы биомассы, которые представляют собой или включают значительное количество низкомолекулярного сахара (например, моносахариды, дисахариды или трисахариды), можно перерабатывать для изменения их структуры, и из структурно измененных материалов можно изготавливать продукты. Например, многие из способов, описанных в настоящем документе, обеспечивают целлюлозные и/или лигноцеллюлозные материалы, которые имеют более низкую молекулярную массу и/или кристалличность относительно природного материала. Многие из способов обеспечивают материалы, которые могут более легко утилизироваться различными микроорганизмами для продукции полезных продуктов, таких как водород, спирты (например, этанол или бутанол), органические кислоты (например, уксусная кислота), углеводороды, сопродукты (например, белки) или любые их смеси. Многие из полученных продуктов, такие как этанол или н-бутанол, можно использовать в качестве топлива для энергоснабжения автомобилей, грузовых автомобилей, тракторов, кораблей или поездов, например в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания или в качестве сырья для топливного элемента. Многие из полученных продуктов также можно использовать для энергоснабжения воздушных судов, таких как самолеты, например, имеющие реактивные двигатели, или вертолеты. Кроме того, продукты, описанные в настоящем документе, можно использовать для генерирования электрической энергии, например, в общепринятых парогенераторных установках или в тепловых установках.

В одном аспекте изобретение относится к способам, включающим гашение сырья биомассы, которое облучено для ионизации сырья биомассы, таким образом, чтобы сырье имело первый уровень радикалов, которые поддаются детекции с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса настолько, чтобы радикалы находились на втором уровне, более низком, чем первый уровень.

В другом аспекте изобретение относится к способам, которые включают облучение сырья биомассы для ионизации сырья биомассы таким образом, чтобы сырье имело первый уровень радикалов, которые поддаются детекции с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса, и гашение облученного сырья биомассы настолько, чтобы радикалы в гашеном сырье биомассы находились на втором уровне, более низком, чем первый уровень.

Некоторые способы дополнительно включают переработку облученного и гашеного сырья биомассы для получения продукта.

Некоторые варианты осуществления включают один или несколько из следующих признаков.

Гашение может включать гашение радикалов до уровня, который более не поддается детекции с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса, например приблизительно менее чем 10^{14} спинов. Гашение может включать применение давления на биомассу, например давления приблизительно более чем 1000 фунт/кв.дюйм (6,89 МПа). Давление можно использовать совместно с применением нагревания. Гашение может включать контактирование биомассы с газом, способным реагировать с ради-

калами, например контактирование биомассы с текучей средой, способной проникать в биомассу и реагировать с радикалами. Гашение также, или альтернативно, может включать контактирование биомассы с антиоксидантом. В некоторых случаях сырье биомассы содержит антиоксидант, диспергированный в нем, и гашение включает контактирование антиоксиданта, диспергированного в сырье биомассы, с радикалами.

В другом аспекте изобретение относится к способу, включающему облучение сырья биомассы, полученного уменьшением одного или нескольких размеров отдельных частей сырья биомассы, с использованием устройства, содержащего ускоритель, адаптированный для ускорения частиц, таких как электроны или ионы, где устройство способно перерабатывать более 1000 т материала биомассы в год, например более 10000, 25000, 50000, 100000 или даже более 1000000 т биомассы в год.

В следующем аспекте изобретение относится к облучению сырья биомассы, например, ионизирующим излучением электронов или ионов для изменения молекулярной и/или надмолекулярной структуры сырья биомассы, охлаждению сырья биомассы и затем повторному облучению сырья биомассы. Два применяемых излучения могут быть одинаковыми или различными, например они могут быть одного типа, такого как электроны на одном уровне.

Также изобретение относится к продуктам, полученным такими способами, и к системам для осуществления способов.

Некоторые варианты осуществления таких способов включают один или несколько из следующих признаков.

Сырье биомассы можно охлаждать до такой степени, чтобы после охлаждения биомасса имела температуру ниже ее первоначальной температуры до облучения. Охлаждение биомассы может включать контактирование биомассы с текучей средой при температуре ниже первоначальной температуры биомассы или ниже температуры биомассы после облучения.

Каждое облучение сырья биомассы можно проводить по мере пневматической транспортировки сырья биомассы в текучей среде. Излучение можно применять по мере того, как сырье биомассы попадает под действие силы тяжести. Например, биомасса может транспортироваться по первому ленточному конвейеру на первой высоте и попадаться на второй ленточный конвейер на втором уровне, более низком, чем первый уровень, причем задний край первого ленточного конвейера и передний край второго ленточного конвейера образуют зазор, и облучение ионизирующим излучением может быть применено к сырью биомассы в установленном зазоре. В процессе облучения биомасса может транспортироваться мимо пучка частиц и через пучок заряженных частиц. Сырье биомассы может иметь объемную плотность приблизительно менее чем 0,25 г/см^3 в области ниже и/или выше пучка.

В другом аспекте изобретение относится к способам изменения молекулярной структуры и/или надмолекулярной структуры крахмального материала или низкомолекулярного сахара, такого как сахароза, в сырье биомассы, содержащем по меньшей мере приблизительно 10 мас.% низкомолекулярного сахара. Способы включают переработку обработанного сырья биомассы для получения продукта, причем обработанное сырье биомассы получают предварительной обработкой сырья биомассы с использованием способа предварительной обработки, который изменяет молекулярную структуру и/или надмолекулярную структуру части крахмального материала или низкомолекулярного сахара, выбранного из радиационного облучения, обработки ультразвуком, пиролиза и окисления.

В другом аспекте изобретение относится к способам обработки сырья биомассы, включающего крахмальный материал, для изменения молекулярной структуры и/или надмолекулярной структуры крахмального материала по меньшей мере одним способом, выбранным из группы, состоящей из радиационного облучения, обработки ультразвуком, пиролиза и окисления.

Любой из указанных выше аспектов изобретения в некоторых вариантах осуществления может включать один или несколько из представленных ниже признаков.

Способ, кроме того, может включать обработку сырья биомассы одним или несколькими другими способами предварительной обработки, где другие способы предварительной обработки выбраны из обработки ультразвуком, пиролиза и окисления.

Радиационное облучение может быть в форме пучка электронов, который можно применять, например, в общей дозировке приблизительно от 10 до приблизительно 50 Мрад. Радиационное облучение может представлять собой ионизирующего излучения.

Переработка может включать изготовление сгораемого топлива. В некоторых случаях переработка включает конвертирование облученного материала с использованием микроорганизма, способного преобразовывать по меньшей мере приблизительно 1 мас.% биомассы в топливо.

В некоторых вариантах осуществления переработка включает ферментацию сырья, аэробную или анаэробную, для получения продукта, такого как топливо, например этанол. Например, переработка может включать контактирование сырья с микроорганизмом, способным преобразовывать по меньшей мере часть, например по меньшей мере приблизительно 1 мас.%, сырья в продукт. Микроорганизм может быть природным микроорганизмом или микроорганизмом, полученным способами инженерии. Например, микроорганизм может представлять собой бактерию, например целлюлолитическую бактерию, гриб, например дрожжи, растение, или одноклеточный организм, например водоросли, простейшие, или

подобный грибам одноклеточный организм, например слизистую плесень. Когда организмы являются совместимыми, можно использовать их смеси.

Продукт может включать один или несколько из водорода, органических кислот, белков, углеводородов и спиртов, например этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол и их смеси. Другие примеры продуктов, которые можно получать способами, описанными в настоящем документе, включают моно- и полифункциональные C_1-C_6-алкиловые спирты, моно- и полифункциональные карбоновые кислоты, C_1-C_6-углеводороды и их комбинации. Другие примеры спиртов включают метанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, глицерин и их комбинации. Карбоновые кислоты включают муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную, валериановую, капроновую, пальмитиновую, стеариновую, щавелевую, малоновую, янтарную, глутаровую, олеиновую, линолевую, гликолевую, молочную, γ-гидроксимасляную кислоты и их комбинации. Углеводороды включают метан, этан, пропан, пентан, н-гексан и их комбинации. Многие из этих продуктов можно использовать в качестве топлива.

Кроме того, способ может включать подготовку сырья биомассы путем уменьшения одного или нескольких размеров отдельных частей сырья биомассы.

В некоторых случаях сырье биомассы имеет внутренние волокна, и сырье биомассы дробят до такой степени, чтобы его внутренние волокна были, по существу, обнажены. В некоторых случаях сырье биомассы может включать или может состоять из отдельных волокон и/или частиц, имеющих максимальный размер приблизительно не более чем 0,5 мм.

Сырье биомассы может быть получено и затем предварительно обработано или предварительно обработано и затем получено. Способ предварительной обработки может быть выбран, например, из радиационного облучения, такого как радиационное облучение пучком электронов или ионов, обработки ультразвуком, пиролиза и окисления. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один из способов предварительной обработки, например радиационное облучение, проводят на сырье биомассы в то время, когда сырье биомассы находится под воздействием воздуха, азота, кислорода, гелия или аргона. В некоторых вариантах осуществления предварительная обработка может включать предварительную обработку сырья биомассы паровым взрывом.

В некоторых вариантах осуществления биомассу получают уменьшением одного или нескольких размеров отдельных частей биомассы, включая дробление, влажное или сухое измельчение, нарезание, выжимание, прессование или комбинации любых из этих способов. Например, дробление можно проводить резальным устройством с вращающимся ножом. Дробление может приводить к волокнам, имеющим среднее соотношение длины и диаметра более 5/1. В некоторых вариантах осуществления полученная биомасса может иметь площадь поверхности BET более 0,25 $м^2$/г. Биомассу можно дробить до такой степени, чтобы внутренние волокна биомассы были, по существу, обнажены. Биомассу можно дробить до такой степени, чтобы она имела объемную плотность приблизительно менее чем 0,35 г/$см^3$.

В некоторых вариантах осуществления к сырью биомассы можно применять два или более способа предварительной обработки, например радиационное облучение и обработку ультразвуком, радиационное облучение и окисление, радиационное облучение и пиролиз, обработку ультразвуком и окисление, обработку ультразвуком и пиролиз или окисление и пиролиз. Два или более процесса можно проводить в любом порядке или примерно в одно и то же время.

В некоторых вариантах осуществления изменение молекулярной структуры и/или изменение надмолекулярной структуры биомассы, например целлюлозного или лигноцеллюлозного материала или низкомолекулярного сахара или крахмального материала, может включать изменение одного или нескольких из средней молекулярной массы, средней кристалличности, площади поверхности, степени полимеризации, пористости, ветвления, привитой сополимеризации, размера доменов или их количества, изменение типа или количества химических функциональных групп и изменение молекулярной массы по формуле. Например, изменение молекулярной структуры и/или надмолекулярной структуры может включать уменьшение либо одного, либо обоих из средней молекулярной массы и средней кристалличности или увеличение либо одного, либо обоих из площади поверхности и пористости.

В некоторых случаях функционализированная биомасса (биомасса, в которой изменены количество и/или тип функциональных групп) является более растворимой и более легко утилизируемой микроорганизмами по сравнению с нефункционализированной биомассой. Кроме того, многие из функционализированных материалов, описанных в настоящем документе, менее склонны к окислению и могут иметь повышенную длительную стабильность в условиях окружающей среды.

В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один способ предварительной обработки можно проводить на биомассе, в которой приблизительно менее чем 25 мас.% биомассы находятся в набухшем состоянии, где набухшее состояние характеризуется как наличие объема, более чем на 2,5% превышающего объем в не набухшем состоянии. В других вариантах осуществления биомасса смешана и включает вызывающее набухание средство. Например, в любом способе, описанную в настоящем документе, биомасса может быть смешана или может включать вызывающее набухание средство, и доза радиационного облучения биомассы может составлять приблизительно менее чем 10 Мрад.

Предварительно обработанный материал биомассы, кроме того, может необязательно включать буфер, такой как бикарбонат натрия или хлорид аммония, электролит, такой как хлорид калия или хлорид

натрия, фактор роста, такой как биотин, и/или пару оснований, таких как урацил, поверхностно-активное вещество, минерал или хелатирующий агент.

В некоторых случаях предварительную обработку проводят в то время, когда сырье биомассы находится под воздействием воздуха, азота, кислорода, гелия или аргона. Предварительную обработку можно проводить под давлением, например под давлением приблизительно более чем 2,5 атм (0,25 МПа). Способы, описанные в настоящем документе, кроме того, могут включать окисление биомассы перед предварительной обработкой.

Сырье биомассы может включать, например, бумагу, бумажную продукцию, бумажные отходы, древесину, прессованную древесину, древесные опилки, сельскохозяйственные отходы, сточные воды, силос, травы, рисовую шелуху, жмых, хлопок, джут, пеньку, лен, бамбук, сизаль, абаку, солому, сердцевины кукурузных початков, кукурузную солому, просо, люцерну, сено, рисовую шелуху, кокосовые волокна, хлопок, синтетические целлюлозы, морскую траву, водоросли и их смеси. В некоторых случаях биомасса может включать синтетический материал.

В некоторых случаях биомасса может включать углевод, который включает одну или несколько β-1,4-связей и имеет среднечисленную молекулярную массу приблизительно от 3000 до 50000.

В некоторых вариантах осуществления материал биомассы включает крахмал, например кукурузный крахмал, пшеничный крахмал, картофельный крахмал или рисовый крахмал, производное крахмала, или материал, который включает крахмал, такой как продукт питания или сельскохозяйственная культура. Например, крахмальный материал может представлять собой аракчу, гречку, банан, ячмень, маниоку, кудзу, кислицу, саго, сорго, обычный домашний картофель, сладкий картофель, таро, ямс или одно или несколько бобовых, таких как конские бобы, чечевица или горох.

В других вариантах осуществления материал биомассы представляет собой низкомолекулярный сахар или содержит его. Например, материалы биомассы могут включать по меньшей мере приблизительно 0,5 мас.% низкомолекулярного сахара, например по меньшей мере приблизительно 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,5, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 90 или даже по меньшей мере приблизительно 95 мас.% низкомолекулярного сахара. В некоторых случаях биомасса состоит, по существу, из низкомолекулярного сахара, например более чем на 95 мас.%, например 96, 97, 98, 99 или, по существу, 100 мас.% низкомолекулярного сахара. Материалы биомассы, которые включают низкомолекулярные сахара, могут представлять собой сельскохозяйственные продукты или продукты питания, такие как сахарный тростник и сахарная свекла или их экстракт, например сок сахарного тростника или сахарной свеклы. Конкретные примеры низкомолекулярных сахаров включают целлобиозу, лактозу, сахарозу, глюкозу и ксилозу, а также их производные. Переработка низкомолекулярных сахаров любым из способов, описанных в настоящем документе, может сделать конечные продукты более растворимыми и/или легче утилизируемыми микроорганизмами.

В одном из аспектов способ конвертирования промежуточного материала в продукт включает обработку облученного промежуточного продукта микроорганизмом, где промежуточный материал получен облучением крахмального материала и обработкой крахмального материала ферментом.

В другом аспекте способ конвертирования промежуточного материала в продукт включает получение промежуточного материала облучением крахмального материала, обработку крахмального материала ферментом и обработку облученного промежуточного продукта микроорганизмом.

Другой аспект включает продукт, полученный одним из указанных выше способов.

В одном аспекте система для переработки сырья биомассы включает устройство для облучения, адаптированное для ионизации сырья биомассы таким образом, чтобы сырье имело первый уровень радикалов, поддающийся детекции с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса; и устройство для гашения, адаптированное для того, чтобы гасить ионизированное сырье биомассы до такой степени, чтобы радикалы были на втором уровне, более низком, чем первый уровень.

В другом аспекте система для переработки сырья биомассы включает одно или несколько устройств для облучения, адаптированных для облучения сырья биомассы по меньшей мере двумя различными дозами радиационного облучения; и устройство для охлаждения, адаптированное для охлаждения сырья биомассы между дозами радиационного облучения.

В некоторых вариантах осуществления система также включает сырье биомассы, расположенное так, чтобы оно ионизировалось устройством(ами) для облучения.

В любых из способов или систем, раскрытых в настоящем описании, можно применять радиационное облучение из устройства, которое находится в хранилище.

Термин "волокнистый материал", как используют в настоящем описании, представляет собой материал, который включает множество рыхлых, дискретных и разделяемых волокон. Например, волокнистый материал может быть получен из источника волокон, представляющего собой отбеленную крафт-бумагу, путем дробления, например, с помощью резального устройства с вращающимся ножом.

Термин "сито", как используют в настоящем описании, означает элемент, способный просеивать материал в соответствии с размером. Примеры сит включают пластину, цилиндр с отверстиями или подобные или проволочное сито или матерчатую ткань.

Термин "пиролиз", как используют в настоящем описании, означает разрушение связей в материале с использованием тепловой энергии. Пиролиз может происходить, когда рассматриваемый материал на-

ходится в вакууме или погружен в газообразное вещество, такое как окисляющий газ, например воздух или кислород, или восстанавливающий газ, такой как водород.

Содержание кислорода определяют с помощью элементного анализа путем пиролиза образца в печи, работающей при 1300°C или выше.

Термин "биомасса" относится к любому нефоссилизированному, т.е. обновляемому, органическому материалу. Различные типы биомассы включают растительную биомассу (определенную ниже), микробную биомассу, животную биомассу (любой побочный продукт животноводства, отходы животноводства и т.д.) и биомассу городских отходов (жилые отходы и отходы легкой промышленности с подлежащими вторичной переработке материалами, такими как выброшенный металл и стекло).

Термин "растительная биомасса" и "лигноцеллюлозная биомасса" относятся практически к любому происходящему из растений органическому материалу (древесному или недревесному). Растительная биомасса может включать, но не ограничиваться ими, сельскохозяйственные или продовольственные культуры (например, сахарный тростник, сахарную свеклу или кукурузные зерна) или их экстракт (например, сахар из сахарного тростника и кукурузный крахмал из кукурузы), сельскохозяйственные отходы и остатки, такие как кукурузная солома, пшеничная солома, рисовая солома, жмых сахарного тростника и т.п. Кроме того, растительная биомасса включает, но не ограничивается ими, деревья, древесные энергетические культуры, древесные отходы и остатки, такие как щепки хвойного дерева, отходы из коры, древесные опилки, потоки отходов бумажной и целлюлозной промышленности, древесное волокно и т.п. Кроме того, в качестве другого источника растительной биомассы потенциально можно в большом масштабе выращивать кормовую посевную траву, такую как просо и т.п. Для городских территорий наилучшее потенциальное растительное сырье биомассы включает отходы садоводства (например, скошенная трава, листья, обрезанные части деревьев и валежник) и отходы переработки овощей.

"Лигноцеллюлозное сырье" представляет собой любой тип растительной биомассы, такой как, но не ограничиваясь ими, биомасса недревесных растений, сельскохозяйственные культуры, такие как, но не ограничиваясь ими, травы, например, но не ограничиваясь ими, C4-травы, такие как просо, спартина, райграс, мискантус, двукисточник тростниковидный или их комбинации, или остатки переработки сахара, такие как жмых или свекловичная пульпа, сельскохозяйственные остатки, например соевая солома, кукурузная солома, рисовая солома, рисовая шелуха, ячменная солома, сердцевина кукурузного початка, пшеничная солома, солома конопли, овсяная солома, овсяная шелуха, кукурузное волокно, утилизированное волокно древесной пульпы, древесные опилки, твердая древесина, например дерево и опилки осины, мягкая древесина или их комбинации. Кроме того, лигноцеллюлозное сырье может включать целлюлозные материалы отходов, такие как, но не ограничиваясь ими, газетная бумага, картон, древесные опилки и т.п.

Лигноцеллюлозное сырье может включать один вид волокна или, альтернативно, лигноцеллюлозное сырье может включать смесь волокон, источником которых является различное лигноцеллюлозное сырье. Более того, лигноцеллюлозное сырье может содержать свежее лигноцеллюлозное сырье, частично высушенное лигноцеллюлозное сырье, полностью высушенное лигноцеллюлозное сырье или их комбинацию.

Для целей настоящего изобретения углеводы представляют собой материалы, которые полностью состоят из одного или нескольких сахаридных элементов или которые включают один или несколько сахаридных элементов. Сахаридные элементы могут быть функционализированными в области кольца посредством одной или нескольких функциональных групп, таких как группы карбоновых кислот, аминогруппы, нитрогруппы, нитрозогруппы или нитрильные группы, и, тем не менее, считаться углеводами. Углеводы могут быть полимерными (например, равными 10-, 100-, 1000-, 10000- или 100000-меру или превышающими их), олигомерными (например, равными 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- или 10-меру или превышающими их), тримерными, димерными или мономерными. Когда углеводы образованы из более чем одного повторяющегося элемента, все элементы могут быть одинаковыми или различными.

Примеры полимерных углеводов включают целлюлозу, ксилан, пектин и крахмал, в то время как примерами димерных углеводов являются целлобиоза и лактоза. Примеры мономерных углеводов включают глюкозу и ксилозу.

Углеводы могут быть частью надмолекулярной структуры, например, ковалентно присоединенной к структуре. Примеры таких материалов включают лигноцеллюлозные материалы, такие как материалы, находящиеся в дереве.

Крахмальный материал является материалом, который представляет собой крахмал или производное крахмала или включает значительные количества крахмала или производного крахмала, например приблизительно более чем 5 мас.% крахмала или производного крахмала. Для целей настоящего изобретения крахмал представляет собой материал, который включает амилозу, амилопектин или их физическую и/или химическую смесь, например смесь амилозы и пектина, составляющую 20:80 или 30:70 мас.%. Например, рис, кукуруза и их смеси представляют собой крахмальные материалы. Производные крахмала включают, например, мальтодекстрин, кислотно-модифицированный крахмал, основно-модифицированный крахмал, отбеленный крахмал, окисленный крахмал, ацетилированный крахмал, ацетилированный и окисленный крахмал, фосфатно-модифицированный крахмал, генетически модифи-

цированный крахмал и крахмал, который является устойчивым к расщеплению.

Для целей настоящего изобретения низкомолекулярный сахар представляет собой углевод или его производное, который имеет молекулярную массу по формуле (за исключением влагосодержания) приблизительно менее чем 2000, например приблизительно менее чем 1800, 1600, приблизительно менее чем 1000, приблизительно менее чем 500, приблизительно менее чем 350 или приблизительно менее чем 250. Например, низкомолекулярный сахар может представлять собой моносахарид, например глюкозу или ксилозу, дисахарид, например целлобиозу или сахарозу, или трисахарид.

Сгораемое топливо представляет собой материал, способный сгорать в присутствии кислорода. Примеры сгораемых топлив включают этанол, н-пропанол, н-бутанол, водород и смеси любых двух или более из них.

Вызывающие набухание средства, как используют в настоящем описании, представляют собой материалы, которые вызывают видимое набухание, например повышение объема целлюлозных и/или лигноцеллюлозных материалов относительно ненабухшего состояния, составляющее 2,5%, при применении к таким материалам в виде раствора, например водного раствора. Их примеры включают щелочные вещества, такие как гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид лития и гидроксиды аммония, подкислители, такие как минеральные кислоты (например, серная кислота, хлористо-водородная кислота и фосфорная кислота), соли, такие как хлорид цинка, карбонат кальция, карбонат натрия, сульфат бензилтриметиламмония, и основные органические амины, такие как этилендиамин.

"Раздробленный материал", как используют в настоящем описании, представляет собой материал, который включает отдельные волокна, в которых по меньшей мере приблизительно 50% отдельных волокон имеют отношение длина/диаметр (IVD) по меньшей мере приблизительно 5 и которые имеют объемную плотность в несжатом состоянии приблизительно менее чем 0,6 г/см^3. Таким образом, раздробленный материал отличается от материала, который является нарезанным, порубленным или растертым.

Изменение молекулярной структуры сырья биомассы, как используют в настоящем описании, означает изменение расположения химических связей, например, типа и количества функциональных групп или конформации структуры. Например, изменение молекулярной структуры может включать изменение надмолекулярной структуры материала, окисление материла, изменение средней молекулярной массы, изменение средней кристалличности, изменение площади поверхности, изменение степени полимеризации, изменение пористости, изменение степени ветвления, привитую сополимеризацию с другими материалами, изменение размера кристаллического домена или изменение размера всего домена.

Настоящее описание включает в качестве ссылки полное содержание международной заявки № PCT/US2007/022719, поданной 26 октября 2007 г. Полное описание каждой из следующих патентных заявок США включено в настоящее описание посредством ссылок: предварительные заявки США с серийными номерами 61/049391; 61/049394; 61/049395; 61/049404; 61/049405; 61/049406; 61/049407; 61/049413; 61/049415 и 61/049419, все из которых поданы 30 апреля 2008 г.; предварительные заявки США с серийными номерами 61/073432; 61/073436; 61/073496; 61/073530; 61/073665 и 61/073674, все из которых поданы 18 июня 2008 г.; предварительная заявка США с серийным номером 61/106861, поданная 20 октября 2008 г.; предварительная заявка США с серийными номерами 61/139324 и 61/139453, обе, поданные 19 декабря 2008 г., и патентные заявки США с серийными номерами 12/417707; 12/417720; 12/417840; 12/417699; 12/417731; 12/417900; 12/417880; 12/417723; 12/417786 и 12/417904, все поданы 3 апреля 2009 г.

Если не определено иначе, все технические и научные термины, используемые в настоящем описании, имеют то же значение, которое обычно подразумевают специалисты в области, к которой относится настоящее изобретение. Несмотря на то что на практике или при тестировании настоящего изобретения можно использовать способы и материалы, сходные или эквивалентные способам или материалам, описанным в настоящем документе, подходящие способы и материалы описаны ниже. Все публикации, приложения, патентные заявки, патенты и другие ссылки, приведенные в настоящем описании, включены в него посредством ссылок во всей их полноте. В случае противоречия следует руководствоваться настоящим описанием. Кроме того, материалы, способы и примеры являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения. Другие признаки и преимущества изобретения станут очевидными из представленного ниже подробного описания и формулы изобретения.

Описание чертежей

На фиг. 1 представлена блок-схема, иллюстрирующая конверсию биомассы в продукты и побочные продукты.

На фиг. 2 представлена блок-схема, иллюстрирующая конверсию источника волокна в первый и второй волокнистый материал.

На фиг. 3 представлен вид поперечного сечения резального устройства с вращающимся ножом.

На фиг. 4 представлена блок-схема, иллюстрирующая конверсию источника волокна в первый, второй и третий волокнистый материал.

На фиг. 5 представлена блок-схема, иллюстрирующая уплотнение материала.

На фиг. 6 представлено перспективное изображение пресса для гранулирования.

На фиг. 7A представлен уплотненный волокнистый материал в форме гранул.

На фиг. 7B представлено поперечное сечение полых гранул, в которых центр полости находится на одной линии с центром гранулы.

На фиг. 7C представлено поперечное сечение полой гранулы, в которой центр полости смещен относительно центра гранулы.

На фиг. 7D представлено поперечное сечение трехдольной гранулы.

На фиг. 8 представлена блок-схема, иллюстрирующая последовательность обработки для переработки сырья.

На фиг. 9 представлен перспективный вид в сечении гамма-излучателя, находящегося в бетонном хранилище.

На фиг. 10 представлен увеличенный перспективный вид области R с фиг. 9.

На фиг. 11 представлена блок-схема, иллюстрирующая последовательность предварительной обработки сырья облучением пучком электронов.

На фиг. 11A представлено схематичное получение ионизированной биомассы и затем окисленной или гашенной.

На фиг. 11B представлен схематичный вид сбоку системы для облучения материала с низкой объемной плотностью.

На фиг. 11C представлено поперечное сечение системы, сделанное вдоль 11C-11C.

На фиг. 11D представлен схематичный вид поперечного сечения системы с псевдоожиженным слоем для облучения материала с низкой объемной плотностью.

На фиг. 11E представлен схематичный вид сбоку другой системы для облучения материала с низкой объемной плотностью.

На фиг. 12 представлен схематичный вид системы для обработки ультразвуком технологического потока целлюлозного материала в жидкой среде.

На фиг. 13 представлен схематичный вид устройства для обработки ультразвуком, имеющего два преобразователя, присоединенных к одному рупору.

На фиг. 14 представлена блок-схема, иллюстрирующая систему для пиролитической предварительной обработки сырья.

На фиг. 15 представлен вид поперечного сечения сбоку камеры для пиролиза.

На фиг. 16 представлен вид поперечного сечения сбоку камеры для пиролиза.

На фиг. 17 представлен вид поперечного сечения сбоку пиролизера, который включает нагретую нить.

На фиг. 18 представлен схематичный вид поперечного сечения сбоку пиролизера по точке Кюри.

На фиг. 19 представлен схематичный вид поперечного сечения сбоку печного пиролизера.

На фиг. 20 представлен схематичный вид поперечного сечения сверху лазерного устройства для пиролиза.

На фиг. 21 представлен схематичный вид поперечного сечения сверху устройства для мгновенного пиролиза с вольфрамовой нитью.

На фиг. 22 представлена блок-схема, иллюстрирующая систему для окислительной предварительной обработки сырья.

На фиг. 23 представлена блок-схема, иллюстрирующая общий вид процесса конвертирования источника волокна в продукт, например этанол.

На фиг. 24 представлен вид поперечного сечения устройства для парового взрыва.

На фиг. 25 представлен схематичный вид поперечного сечения гибридного устройства для обработки пучком электронов/ультразвуком.

На фиг. 26 представлена блок-схема, иллюстрирующая процесс сухого измельчения кукурузных зерен.

На фиг. 27 представлена блок-схема, иллюстрирующая процесс влажного измельчения кукурузных зерен.

На фиг. 28 представлен снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала, полученного из бумаги с многослойным покрытием, при увеличении 25×. Волокнистый материал получали на резальном устройстве с вращающимся ножом с использованием сита с

отверстиями 1/8 дюйма (0, 32 см).

На фиг. 29 представлен снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала, полученного из отбеленного крафт-картона, при увеличении 25×. Волокнистый материал получали на резальном устройстве с вращающимся ножом с использованием сита с отверстиями 1/8 дюйма (0, 32 см).

На фиг. 30 представлен снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала, полученного из отбеленного крафт-картона, при увеличении 25×. Волокнистый материал дважды дробили на резальном устройстве с вращающимся ножом с использованием сита с отверстиями 1/16 дюйма (0, 16 см) при каждом дроблении.

На фиг. 31 представлен снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала, полученного из отбеленного крафт-картона, при увеличении 25×. Волокнистый материал три раза дробили на резальном устройстве с вращающимся ножом. В ходе первого дробления использовали сито 1/8 дюйма (0,32 см); в ходе второго дробления использовали сито 1/16 дюйма (0,16 см) и в ходе третьего дробления использовали сито 1/32 дюйма (0,08 см).

На фиг. 32 представлен схематичный вид сбоку устройства для обработки ультразвуком, и на фиг. 33 представлен вид поперечного сечения через ячейку для переработки с фиг. 32.

На фиг. 34 представлен снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала, полученного путем дробления проса на резальном устройстве с вращающимся ножом, при увеличении 1000×, и последующего пропускания раздробленного материала через сито 1/32 дюйма (0,08 см).

На фиг. 35 и 36 представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала с фиг. 34 после облучения гамма-лучами в дозе 10 и 100 Мрад соответственно, при увеличении 1000×.

На фиг. 37 представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала с фиг. 34 после облучения дозой 10 Мрад и обработки ультразвуком, при увеличении 1000×.

На фиг. 38 представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа волокнистого материала с фиг. 34 после облучения дозой 100 Мрад и обработки ультразвуком, при увеличении 1000×.

На фиг. 39 представлен инфракрасный спектр крафт-картона, нарезанного на резальном устройстве с вращающимся ножом.

На фиг. 40 представлен инфракрасный спектр крафт-бумаги с фиг. 39 после облучения гамма-излучением в дозе 100 Мрад.

На фиг. 41 представлен схематичный вид процесса конверсии биомассы.

На фиг. 42 представлен схематичный вид другого процесса конверсии биомассы.

Подробное описание

В настоящем изобретении описаны системы и способы, в которых можно использовать различные материалы биомассы, такие как целлюлозные материалы, лигноцеллюлозные материалы, крахмальные материалы или материалы, которые представляют собой или включают низкомолекулярные сахара, такие как материалы сырья. Такие материалы часто легкодоступны, но их трудно перерабатывать, например путем ферментации, или они могут давать недостаточный выход при малой скорости. В некоторых случаях трудность переработки является следствием, по меньшей мере частично, неподатливости сырья. В настоящем изобретении описаны стадии переработки, которые могут уменьшить эту неподатливость и, тем самым, облегчить конверсию сырья биомассы в желаемый продукт.

В способах, описанных в настоящем изобретении, материалы сырья сначала физически подготавливают для переработки, часто путем уменьшения размера исходных материалов сырья. Затем физически подготовленное сырье можно предварительно обрабатывать или перерабатывать с использованием одного или нескольких из радиационного облучения (которое в некоторых случаях может происходить в контролируемых температурных условиях), обработки ультразвуком, окисления, пиролиза и парового взрыва. Различные системы и способы предварительной обработки можно использовать в комбинациях по две, три или даже четыре из этих технологий. В настоящемдокументе описаны другие технологии, которые можно использовать для усиления переработки сырья, например охлаждение сырья между стадиями облучения и гашение сырья биомассы после облучения.

Также в настоящем изобретении описаны функционализированные материалы, имеющие желаемые типы и количества функциональных групп, таких как группы карбоновых кислот, енольные группы, альдегидные группы, кетонные группы, нитрильные группы, нитрогруппы или нитрозогруппы, которые можно получать с использованием способов, описанных в настоящем изобретении. Такие функционализированные материалы могут быть, например, более растворимыми, легче утилизируемыми различными микроорганизмами или они могут быть более стабильными в течение длительного времени, например менее подверженными окислению.

В некоторых случаях сырье может включать низкомолекулярные сахара или крахмальные материалы, как подробно рассмотрено в настоящем описании.

Типы биомассы.

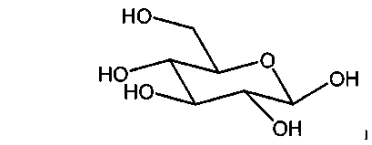
Как правило, любой материал биомассы, который представляет собой или включает углеводы, полностью состоящие из одного или нескольких сахаридных элементов или включающие один или несколько сахаридных элементов, можно перерабатывать любым из способов, описанных в настоящем документе. Например, материал биомассы может представлять собой целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы, крахмальные материалы, такие как зерна кукурузы, зерна риса или другие корма, или материалы, которые представляют собой или включают один или несколько низкомолекулярных сахаров, таких как сахароза или целлобиоза.

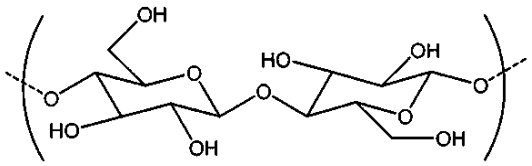
Например, такие материалы могут включать бумагу, бумажную продукцию, древесину, родственные древесине материалы, прессованную древесину, травы, рисовую шелуху, жмых, хлопок, джут, пеньку, лен, бамбук, сизаль, абаку, солому, сердцевины кукурузных початков, кокосовые волокна, водоросли, морскую траву, хлопок, синтетические целлюлозы или любые их смеси. Пригодные материалы включают материалы, приведенные в разделе "Сущность изобретения". Источники волокон включают источники целлюлозных волокон, включая бумагу и бумажную продукцию (например, бумагу с многослойным покрытием и крафт-бумагу), и лигноцеллюлозные источники волокон, включая древесину и родственные древесине материалы, например прессованную древесину. Другие пригодные источники волокон включают природные источники волокон, например травы, рисовую шелуху, жмых, хлопок, джут, пеньку, лен, бамбук, сизаль, абаку, солому, сердцевины кукурузных початков, кокосовые волокна; источники волокон с высоким содержанием α-целлюлозы, например хлопок; и синтетические источники волокон, например экструдированную пряжу (ориентированную пряжу или неориентированную пряжу). Природные или синтетические источники волокон можно получать из лоскутов первичных текстильных материалов, например остатков, или они могут представлять собой использованные отходы, например лохмотья. Когда в качестве источников волокон используют бумажную продукцию, она может представлять собой натуральные материалы, например куски первичных материалов, или они могут представлять собой использованные отходы. Помимо первичных исходных материалов, также в качестве источников волокон можно использовать отходы использованных продуктов, промышленные (например, субпродукты) отходы и отходы переработки (например, сбросные воды от переработки бумаги). Также источник волокон может быть получен или образован из отходов человека (например, сточные воды), животных или растений. Дополнительные источники волокон описаны в патентах США 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 и 5952105.

Микробная биомасса включает биомассу, полученную из встречающихся в природе или генетически модифицированных одноклеточных организмов и/или многоклеточных организмов, например организмов из океана, озер, водоемов, например с соленой водой или пресной водой, или организмов суши, и содержащую источник углевода (например, целлюлозы). Микробная биомасса может включать, но не ограничиваясь ими, например, одноклеточные организмы (например, животные (например, простейшие, такие как жгутиковые, амебовидные, инфузории и споровики) и растения (например, водоросли, такие как альвеолобионты, хлорарахниофиты, криптомонады, эвгленид, глаукофиты, гаплофиты, красные водоросли, страминопилы и зеленые водоросли)), морскую траву, планктон (например, макропланктон, мезопланктон, микропланктон, нанопланктон, пикопланктон и фемптопланктон), фитопланктон, бактерии (например, грамположительные бактерии, грамотрицательные бактерии и экстремофилы), дрожжи и/или их смеси. В некоторых случаях микробную биомассу можно получать из природных источников, например из океана, озер, водоемов, например с соленой или пресной водой, или из источников на суше. Альтернативно или дополнительно, микробную биомассу можно получать из культуральных систем, например крупномасштабных сухих и влажных культуральных систем.

Биомасса животных включает любой материал органических отходов, такой как материал, полученный из животных отходов или экскрементов, или материал, полученный из отходов или экскрементов человека (например, компост и сточные воды).

В некоторых вариантах осуществления углевод представляет собой или включает материал, имеющий одну или несколько β-1,4-связей и обладающий среднечисленной молекулярной массой приблизительно 3000-50000. Такой углевод представляет собой или включает целлюлозу (I), которая образована из (β-глюкозы 1) путем конденсации β (1→4)-гликозидных связей. Эта связь противоположна α (1→4)-гликозидным связям, присутствующим в крахмале и других углеводах.





Крахмальные материалы.

Крахмальные материалы включают сам крахмал, например кукурузный крахмал, пшеничный крахмал, картофельный крахмал или рисовый крахмал, производное крахмала или материал, который включает крахмал, такой как продукт питания или сельскохозяйственная культура. Например, крахмальный материал может представлять собой аракчу, гречку, банан, ячмень, маниоку, кудзу, кислицу, саго, сорго, обычный домашний картофель, сладкий картофель, таро, ямс или одно или несколько бобовых, таких как конские бобы, чечевица или горох. Также крахмальным материалом является смесь двух или более крахмальных материалов. Источники крахмала включают, например, пшеницу, ячмень, кукурузу и картофель. В конкретных вариантах осуществления крахмальный материал получен из кукурузы. Различные кукурузные крахмалы и их производные описаны в "Corn Starch", Corn Refiners Association (11-е изд., 2006).

Крахмал (например, CAS # 9005-25-8 и химическая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$), как правило, содержит смесь амилозы и амилопектина (обычно в соотношении 20:80 или 30:70) и, как правило, существует в виде гомополимера из повторяющихся элементов ангидроглюкозы с α-гликозидным положением глюкозы на соседнем элементе крахмала через гемиацетальные связи. Молекулы крахмала, образованные в основном 1,4-связями, называют амилозой, и 1,6-связи служат в качестве точки ветвления в разветвленных молекулах крахмала, называемых амилопектином.

Гранулярная структура.

Таблица 1

Размер гранул различных крахмалов

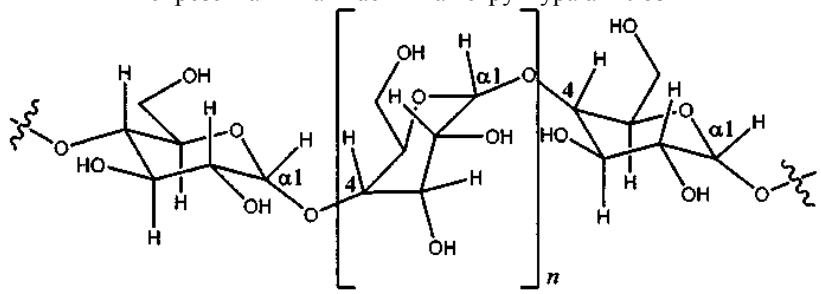
Тип крахмала	Диапазон размера гранул (мкм) (счетчик Coulter)	Средний размер (мкм)
Восковидный рис	2-13	5,5
Кукуруза с высоким содержанием амилозы	4-22	9,8
Кукуруза	5-25	14,3
Маниока	3-28	14
Сорго	3-27	16
Пшеница	3-34	6,5, 19,5
Сладкий картофель	4-40	18,5
Маранта	9-40	23
Саго	15-50	33
Картофель	10-70	36
Канна (австралийская маранта)	22-85	53

Растения запасают крахмал в специализированных органеллах, называемых амилопластами, где он откладывается с образованием гранул. Эти гранулы состоят из вновь синтезированного крахмала, наслоенного вокруг ядра гилума, и их диаметр варьирует от 2 до 130 мкм. Размер и форма гранулы являются характеристикой происхождения растения и служат в качестве способа идентификации источника конкретного крахмала (табл. 1). Структура гранулы зерна является кристаллической, где молекулы крахмала ориентированы таким образом, чтобы образовывать радиально ориентированные кристаллы, дающие начало феномену двойного лучепреломления. Когда через крахмальную гранулу направляют пучок поляризованного света, гранула делится темными линиями на четыре клиновидных сектора. Эта поперечная штриховка или пересечение являются характерными для сферокристаллических структур.

Амилоза.

Схема 1

Репрезентативная частичная структура амилозы



Молекулы амилозы состоят из отдельных по большей части неразветвленных цепей с 500-20000 элементами α-(1,4)-D-глюкозы, в зависимости от источника. α-(1,4)-связи обеспечивают образование спиральной структуры. Структурная формула амилозы представлена на схеме 2, где количество повторяющихся субъединиц глюкозы (n) может составлять много тысяч (обычно в диапазоне от 300 до 3000). Амилозный крахмал труднее расщепляется, чем амилопектин; однако он занимает меньше пространства, так что он является предпочтительным для запасания в растениях. Амилоза составляет приблизительно 30% от запасаемого крахмала в растениях. Пищеварительный фермент амилаза действует на концах молекулы крахмала, расщепляя ее на сахара.

Молекулы амилозы участвуют в образовании геля, поскольку линейные цепи могут быть ориентированы параллельно друг другу, сдвигаясь достаточно близко друг к другу с образованием связи. Возможно вследствие легкости, с которой молекулы амилозы смещаются друг относительно друга в клейстере, они не вносят значительный вклад в вязкость.

Амилопектин.

Схема 2

Репрезентативная частичная структура амилопектина



Амилопектин образован неслучайным α-(1,6)-ветвлением α-(1,4)-D-глюкозной структуры амилозного типа. Как можно видеть на схеме 2, элементы глюкозы связаны линейно α-(1,4)-связями. Ветвление происходит через α-(1,6)-связи, встречающиеся каждые 24-30 элементов глюкозы, и его определяют с помощью ферментов, расщепляющих ветвящуюся структуру. Каждая молекула амилопектина содержит миллион или около того остатков, приблизительно 5% из которых образуют точки ветвления.

Разветвленные молекулы амилопектина придают вязкость клейстеру вследствие его роли в поддержании набухшей гранулы. Боковые цепи и объемная форма молекулы амилопектина удерживают их от ориентации, достаточной близкой для образования водородных связей друг с другом, так что они обычно не участвуют в образовании геля.

Источник.

Растения гидролизуют крахмал, высвобождая субъединицы глюкозы, когда требуется энергия. Значительно большим источником крахмала является кукуруза (маис), и другими широко используемыми источниками являются пшеница, картофель, тапиока и рис. Относительные соотношения амилозы и амилопектина и точек ветвления через 1,6-связь определяются генетически и являются относительно постоянными для каждого типа крахмала. Например, амилокукуруза содержит более 50% амилазы, и "восковидная" кукуруза практически не имеет ее (~3%).

Непереработанный крахмал.

Крахмал, полученный способом влажного измельчения кукурузы и затем высушенный, называют обычным, регулярным или немодифицированным кукурузным крахмалом. Существуют различные формы кукурузного крахмала, включая тонкоизмельченные или грубодисперсные порошки, хлопья, крупинки или даже более крупные частицы. Немодифицированный крахмал может быть минимально переработан коррекцией pH, обработкой умеренным нагреванием или добавлением небольших количеств химических реагентов или адъювантов до или после сушки для оптимизации параметров. В качестве примера

ферментативную конверсию крахмала в сахара можно ускорять коррекцией pH крахмала.

Значительно более употребляемым полисахаридом в рационе человека является крахмал. Крахмал (в частности, кукурузный крахмал) используют при приготовлении сгущенных продуктов питания, таких как соусы. В промышленности его используют при изготовлении клеев, бумаги, тканей и в качестве основы при изготовлении кондитерских изделий, таких как жевательный мармелад и желейные бобы. Бумажное производство является наиболее крупным непищевым применением крахмалов по всему миру, потребляющим миллионы метрических тонн ежегодно. В обычном листе копировальной бумаги, например, содержание крахмала может быть до 8%. В бумажном производстве используют как химически модифицированные, так и немодифицированные крахмалы.

Химический состав крахмала, органических молекул с высоким содержанием кислорода делает крахмал превосходным продуктом для применения в качестве химического сырья.

Генетически модифицированный крахмал.

Генетически модифицированный крахмал, который относится к крахмалу из полученных способами генетической инженерии растений, является модифицированным для снижения необходимости в химической переработке (снижая стоимость, токсичность или экологически безвредные процессы) или для продукции новых углеводов, которые могут не встречаться в природе в собираемых в виде урожая растениях. Модификация в этом значении относится к генетической инженерии ДНК растений, но не к последующей переработке или обработке крахмала или крахмальных гранул.

Генетически модифицированный крахмал представляет особый интерес при изготовлении биодеградируемых полимеров и не целлюлозного сырья в бумажной промышленности, а также при создании новых пищевых добавок. Например, восковидную кукурузу широко исследовали в 1950 г. благодаря ее желательным свойствам. Крахмал восковидной кукурузы, который, по существу, представляет собой 100% амилопектин, дает клейстер, который является практически прозрачным при охлаждении, не застывает и, когда его сушат в виде тонких пленок, дает просвечивающее, растворимое покрытие, часто используемое для сгущения широкого множества приготавливаемых пищевых продуктов. Генетическая модификация этого крахмала для испытания амилозы и повышения ее содержания потенциально может привести к превосходному пленкообразующему материалу, и он может быть скручен в волокно. Исследования в этой области привели к коммерческой разработке двух гибридов кукурузы, один из которых содержит приблизительно 55%, а другой содержит приблизительно 70% амилозы, и недавно в исследованиях был получен крахмал с 80% амилозы.

Модифицированный крахмал.

Модифицированный крахмал представляет собой пищевую добавку, которую получают обработкой крахмала или крахмальных гранул, приводящей к частичной деградации крахмала. Модифицированный крахмал используют в качестве загустителя, стабилизатора или эмульгатора. Помимо пищевых продуктов, модифицированный крахмал также встречается в фармацевтических препаратах. Крахмалы модифицируют по ряду причин, в том числе для повышения их устойчивости к чрезмерному нагреванию, кислотам и замораживанию; для изменения их текстуры или для удлинения или укорочения времени желатинизации.

Кислотно-модифицированный крахмал.

Обработанный кислотой крахмал, обычно просто называемый "модифицированным крахмалом", получают обработкой крахмала или крахмальных гранул неорганическими кислотами. Основной реакцией, которая происходит в ходе обработки кислотой, является гидролиз гликозидных связей в молекулах крахмала. Кислотная модификация уменьшает длину цепи крахмала, но, по существу, не изменяет конфигурацию молекулы. В этом способе суспензию крахмал-вода встряхивают, подвергая мягкой обработке разбавленной минеральной кислотой при повышенных температурах, но ниже температуры желатинизации крахмала. При достижении желаемой вязкости кислоту нейтрализуют карбонатом натрия и крахмал фильтруют, промывают и сушат.

Окисленный кукурузный крахмал.

Другим способом снижения вязкости является окисление. Несмотря на то что можно использовать такие окислители, как хлор, пероксид водорода и перманганат калия, окисленные крахмалы, полученные способом влажного измельчения, практически всегда изготавливают с использованием в качестве окислителя гипохлорита натрия. Водные суспензии крахмала при встряхивании обрабатывают разбавленным гипохлоритом натрия, содержащим небольшой избыток гидроксида натрия (NaOH), и нагревают до 120°F (49°C). Когда достигают желаемой вязкости, окисленную суспензию крахмала обрабатывают восстановителем, таким как бисульфит натрия, для удаления избытка гипохлорита, корректируют pH и крахмал фильтруют, промывают и, наконец, сушат. Обработка крахмала окислителем случайным образом превращает гидроксильные группы в карбоксильные или карбонильные группы, что приводит к расщеплению соседней гликозидной связи. Окисленные крахмалы используют в бездрожжевом тесте и в панировке, поскольку они довольно хорошо прилипают к мясу.

Декстрины.

Декстрины представляют собой группу низкомолекулярных углеводов, получаемых сухим нагреванием или обжигом немодифицированного крахмала с кислотным или щелочным катализатором или без него. В других способах декстринизации используют псевдоожиженный слой, где немодифицированный крахмал помещают в реактор и суспендируют или "флюидизируют" в потоке нагретого воздуха. Затем крахмал подкисляют и нагревают до получения требуемого конечного продукта. В процессе декстринизации гранула не разрушается, однако нарушается целостность гранулы. Когда декстрины суспендируют в воде и нагревают, гранулы набухают и разделяются на слои, которые в конечном итоге высвобождаются и диспергируются. Декстрины представляют собой смеси линейных α-(1,4)-связанных полимеров D-глюкозы, начинающихся α-(1,6)-связью. Промышленную продукцию, как правило, проводят кислотным гидролизом картофельного крахмала. Декстрины представляют собой растворимые в воде твердые вещества от белого до светло-желтого цвета, которые являются оптически активными. При анализе декстрины можно выявлять раствором йода, дающим красное окрашивание.

Существует три основных типа декстринов: белые, желтые и британская камедь. Белые декстрины имеют белый цвет и обладают сниженной вязкостью и растворимостью в холодной воде в диапазоне от 5 до более 90%. Белые декстрины используют для получения очень мягких гелей. Желтые декстрины (получаемые при меньшем количестве кислоты, более высоких температурах и более длительно) имеют желтый цвет и обладают более высокой растворимостью в воде. Желтые декстрины используют для получения клейстеров с высоким содержанием твердых частиц, которые являются очень клейкими и при нанесении в виде тонких пленок быстро высыхают. Наконец, британские камеди получают добавлением небольшого количества кислоты или без ее добавления к очень сухому крахмалу и затем обжигом при постепенно возрастающей температуре. Они имеют цвет от желтовато-коричневого до коричневого, и их используют для получения практически от твердых гелей через очень мягкие гели до вязких жидкостей.

Циклодекстрины.

Циклодекстрины представляют собой невосстанавливающие циклические олигосахариды глюкозы, образующиеся при катализируемой цикломальтодекстринглюканотрансферазой деградации крахмала. Три распространенных циклодекстрина имеют 6, 7 или 8 D-глюкопиранозильных остатков (α-, β- и γ-циклодекстрин соответственно), связанных α-1,4-гликозидными связями (фиг. 4). Все три циклодекстрина имеют сходные структуры (длины и ориентации связей), за исключением структурной необходимости в размещении различного количества остатков глюкозы. Они представляют собой неограниченные молекулы чашевидной формы (укороченный конус), скрепленные водородными связями между 3-ОН и 2-ОН-группами вокруг наружного края. Циклодекстрины используют для инкапсулирования в целях контролируемого высвобождения вкусовых веществ, маскировки неприятных запахов и вкусов, стабилизации эмульсий, повышения пенообразующей способности и контроля или маскировки цвета.

Производные крахмала (поперечно сшитые и стабилизированные).

Крахмал можно химически преобразовать в производное по первичным и вторичным положениям гидроксилов, что придает свойства, отличающиеся от свойств, встречающихся в исходном крахмале. Предположительно это происходит вследствие разрушения водородных связей. Два типа производных изготавливают коммерчески: поперечно сшитые/ингибированные и стабилизированные. Поперечно сшитые крахмалы, иногда называемые ингибированными крахмалами, получают реакцией гидроксильных групп на двух различных молекулах в грануле с бифункциональным агентом. В качестве поперечно сшивающих агентов можно использовать такие реагенты, как оксихлорид фосфора или триметафосфат натрия. Очень небольшие количества этих средств могут оказывать выраженный эффект на характеристики клейстера.

Крахмал можно стабилизировать против гелеобразования с использованием монофункциональных реагентов. Эти реагенты реагируют с гидроксильными группами на крахмале, внося группы заместителей, которые препятствуют эффектам образования водородных связей, тем самым повышая его способность к смешиванию с водой или вязкость или придавая молекуле крахмала положительный заряд. Реагенты, используемые для стабилизации крахмала путем разрушения водородных связей, включают оксид этилена для получения гидроксиэтилкрахмала, уксусный ангидрид для получения ацетатов крахмала, янтарный ангидрид для получения сукцинатов крахмала, ортофосфат мононатрия или триполифосфат натрия для получения фосфатов крахмала и оксид пропилена для получения гидроксипропилкрахмалов. Реагенты, которые придают положительный заряд молекуле крахмала, включают третичные или четвертичные амины для получения катионных крахмалов.

Предварительно желатинизированный крахмал.

Суспензии многих крахмалов и производных крахмала можно желатинизировать и сушить для получения широкого множества предварительно желатинизированных крахмалов. Это проводят в однобарабанной сушилке с помощью валиков для нанесения. Суспензию крахмала нагревают для ее желатинизации, сразу сушат и растирают до желаемых параметров гранул. Предварительно желатинизированный крахмал используют для сгущения десертов мгновенного приготовления, таких как пудинги, обеспечивая сгущение продуктов питания при добавлении холодной воды или молока. Аналогично, гранулы сыр-

ного соуса (такого как в макаронах с сыром или лазанье) или гранулы подливки можно сгущать в кипящей воде без образования комков продукта. Коммерческие начинки в пиццу, содержащие модифицированный крахмал, сгущаются при нагревании в печи, удерживая их сверху пиццы, а затем становятся текучими при охлаждении.

Отбеленные крахмалы.

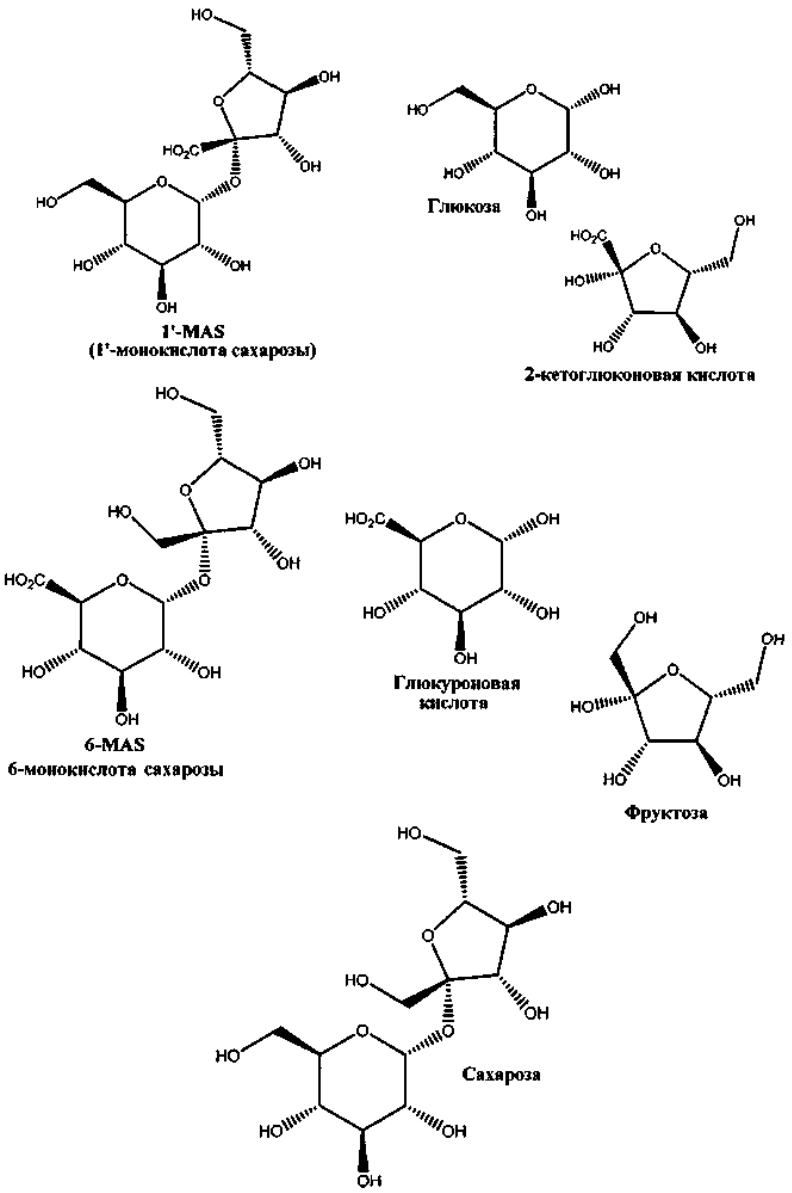
Отбеливание путем очень мягкого окисления проводят с использованием гипохлорита натрия, хлорита натрия, пероксида водорода, перманганата калия, перуксусной кислоты или персульфата аммония с диоксидом серы. Взаимодействие с молекулами крахмала должно быть очень небольшим, чтобы не происходило изменений физических свойств крахмала или его раствора, за исключением цвета. Теоретически, происходит образование небольшого количества альдегидных или карбоксильных групп. В конечном продукте остаются только следовые количества хлорида натрия, сульфата натрия или ацетата натрия. Отбеленный крахмал выделяют на непрерывных фильтрах или центрифугах с использованием больших количеств воды для удаления следовых количеств неорганических солей, образованных из отбеливателя, сушат и упаковывают.

Низкомолекулярные сахара.

Материалы биомассы, которые включают низкомолекулярные сахара, могут включать, например, по меньшей мере приблизительно 0,5 мас.% низкомолекулярного сахара, например по меньшей мере приблизительно 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,5, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 90 или даже по меньшей мере приблизительно 95 мас.% низкомолекулярного сахара. В некоторых случаях биомасса, по существу, состоит из низкомолекулярного сахара, например более чем на 95 мас.%, например 96, 97, 98, 99 или, по существу, 100 мас.% низкомолекулярного сахара.

Материалы биомассы, которые включают низкомолекулярные сахара, могут представлять собой сельскохозяйственные продукты или пищевые продукты, такие как сахарный тростник или сахарная свекла или их экстракт, например сок сахарного тростника или сок сахарной свеклы. Материалы биомассы, которые включают низкомолекулярные сахара, могут представлять собой, по существу, чистые экстракты, такие как нерафинированный или кристаллизованный столовый сахар (сахароза). Низкомолекулярные сахара включают производные сахаров. Например, низкомолекулярные сахара могут быть олигомерными (например, равными 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- или 10-меру или превышающими их), тримерными, димерными или мономерными. Когда углеводы образованы более чем одним повторяющимся элементом, все повторяющиеся элементы могут быть одинаковыми или различными.

Конкретные примеры низкомолекулярных сахаров включают целлобиозу, лактозу, сахарозу, глюкозу и ксилозу, а также их производные. В некоторых случаях производные сахаров более быстро растворяются в растворе или утилизируются микробами для продукции полезного материала, такого как этанол или бутанол. Несколько таких сахаров и производных сахаров представлены ниже.



Этанол из низкомолекулярных сахаров.

Более половины мирового производства этанола продуцируется из сахаров или побочных продуктов сахаров, причем Бразилия несомненно является мировым лидером. В настоящее время в США отсутствует коммерческое производство этанола из сахарного тростника или сахарной свеклы, где 97% этанола производят из кукурузы.

Технологически, способ производства этанола из сахара проще, чем конвертирование кукурузы в этанол. Конвертирование кукурузы в этанол требует дополнительного приготовления (способом влажного измельчения) и применения ферментов, в то время как конверсия сахара требует только процесса дрожжевой ферментации. Потребность в энергии для конвертирования сахара в этанол приблизительно в два раза меньше, чем для кукурузы. Однако технология и прямые затраты энергии являются только одним из нескольких факторов, которые определяют целесообразность производства этанола. Другие факторы включают относительную стоимость производства (включая сырье), скорости конверсии, близость к технологическому оборудованию, альтернативные цены и правительственную политику, конструкцию оборудования и стоимость переработки. Поскольку в других странах было показано, что производство этанола из сахара может быть экономически целесообразным и проводится поиск другого нового сырья, в США возрос интерес к производству этанола из сахара. В ответ на растущий интерес к сахару и этанолу USDA опубликовал отчет об исследовании в июле 2006 г. под названием: "The Economic Feasibility of Ethanol Production from Sugar in the United States", которой включен в настоящее описание в качестве ссылки во всей своей полноте. В отчете показано, что при текущих рыночных ценах на этанол конвертирование сахарного тростника, сахарной свеклы и мелассы в этанол может быть прибыльным (см. табл. 2).

Таблица 2

Текущие рыночные цены на этанол

Сырье	Общая стоимость	Стоимость переработки
Кукуруза (влажное измельчение/сухое измельчение)	$ 1,03/1,05	$ 0,63/0,52
Сырой сахарный тростник	$ 2,40	$ 0,92
Сырая сахарная свекла	$ 2,35	$ 0,77
Меласса**	$ 1,27	$ 0,36
Нерафинированный сахар**	$ 3,48	$ 0,36
Рафинированный сахар**	$ 3,97	$ 0,36

* На галлон (3,8 л).

** Не включает затраты на транспортировку.

Сахарная свекла.

Сахарная свекла представляет собой однолетнюю культуру, выращиваемую в 11 штатах в различных климатических условиях, от жаркого климата долины Империал в Калифорнии до более холодного климата Монтаны и Северной Дакоты. Побочные продукты сахарной свеклы включают свекловичную пульпу, которую можно продавать для кормов для животных, и мелассу, которую также можно продавать для кормов для животных или далее перерабатывать для экстракции большего количества сахара.

Оборудование для переработки сахарной свеклы конвертирует сырую сахарную свеклу непосредственно в рафинированный сахар в 1-стадийном процессе. Между тем как площадь культивирования сахарной свеклы несколько снизилась с 1990-х гг., производство сахара в действительности возросло вследствие инвестиций в новое оборудование для переработки, внедрения новых технологий, усовершенствованных сортов культуры и усиленных технологий извлечения сахара из мелассы. Сахарная свекла является очень объемной и относительно дорогой для транспортировки, и она должна быть переработана достаточно быстро, до разрушения сахарозы. Таким образом, все предприятия по переработке сахарной свеклы расположены в областях выращивания.

Сахарный тростник.

Сахарный тростник представляет собой многолетнюю тропическую культуру, производимую в четырех штатах: во Флориде, на Гавайях, в Луизиане и Техасе. Побочные продукты переработки сахарного тростника включают мелассу и жмых, волокнистый материал, который остается после прессования сахарного тростника для получения сахара. Жмых часто сжигают в качестве топлива для увеличения мощности мельниц сахарного тростника. Сахарный тростник сначала перерабатывают в нерафинированный сахар на мельницах вблизи тростниковых полей. Подобно свекле тростник является объемным и относительно дорогостоящим для транспортировки, и он должен быть переработан настолько быстро, насколько это возможно, для сведения к минимуму разрушения сахарозы. Затем нерафинированный сахар транспортируют в рафинировочный завод для производства рафинированного сахара.

За последнее десятилетие сахарная свекла достигла более высокой доли в производстве сахара в США, в настоящее время составляя 58,8% национальной продукции сахара, в то время как доля сахарного тростника упала до 41,2%.

Меласса.

Наиболее широко используемым сахаром для ферментации этанола является тростниковая меласса, которая содержит приблизительно 35-40 мас.% сахарозы, 15-20 мас.% инвертированных сахаров, таких как глюкоза и фруктоза, и 28-35 мас.% несахарных твердых веществ. Мелассу (сироп) собирают в качестве побочного продукта производства тростникового сахара. Мелассу разбавляют до мягкой массы, содержащей приблизительно 10-20 мас.% сахара. После доведения pH мягкой массы приблизительно до 4-5 с помощью минеральной кислоты в нее инокулируют дрожжи и проводят ферментацию в неасептических условиях при 20-32°C в течение приблизительно 1-3 суток. Затем из ферментированной бражки, которая, как правило, содержит приблизительно 6-10 мас.% этанола, в очистном отделе завода извлекают продукт.

Продукция этанола (с использованием коэффициента конверсии сахарозы 141 галлон/т (533,7 л)) вычислена для сахарного тростника, сахарной свеклы и белой мелассы.

Сахарный тростник.

Уровень извлечения нерафинированного сахара 12,24% плюс 41,6 фунтов (0,0189 т) сахарозы из мелассы.

1 тонна сахарного тростника	= 235,0 фунтов (0,1066 тонны) сахарозы из нерафинированного сахара и 41,6 фунтов (0,0189 тонны) сахарозы из мелассы = 276,6 фунтов (0,1383 тонны) сахарозы
	= 19,5 галлонов (73,8 л) этанола или 0,051 тонн сахарного тростника на галлон (3,8 л) продуцированного этанола.

Сахарная свекла:

Уровень извлечения рафинированного сахара 15,58%, плюс 40,0 фунтов (0,0181 тонны) сахарозы из свекольной мелассы

1 тонна сахарной свеклы	= 311,6 фунтов (0,1411 тонны) сахарозы из рафинированного сахара и 40,0 фунтов (0,0181 тонны) сахарозы из свекольной мелассы = 351,6 фунтов (0,1758 тонны) сахарозы = 24,8 галлонов (94 литра) этанола
	или 0,040 тонн сахарной свеклы на галлон (3,8 л) продуцированного этанола.

Меласса:

49,2% общих сахаров в качестве сахарозы

1 тонна мелассы	= 984 фунтов (0,492 тонны) сахарозы
	= 69,4 галлонов (262,3 л) этанола
	или 28,8 фунтов (0,0131 кг) мелассы на галлон (3,8 л) продуцированного этанола или 2,45 галлонов (9,3 литра) мелассы на галлон (3,8 л) продуцированного этанола (с использованием конвертирования 1,0 галлон (3,8 л) мелассы = 11,74 фунтов по массе (5,3 кг).

Нерафинированный сахар:

96,0% общих сахаров в качестве сахарозы

1 тонна нерафинированного сахара	= 1920 фунтов (0,96 тонны) сахарозы = 135,4 галлонов (512,5 л) этанола или 14,77 фунтов (6,7 кг) нерафинированного сахара на галлон (3,8 л) продуцированного этанола

Рафинированный свекловичный сахар:

100,0% общих сахаров в качестве сахарозы

1 тонна рафинированного сахара	= 2000 фунтов (1,0 тонна) сахарозы = 141,0 галлонов (533,7 л) этанола
	или 14,18 фунтов (6,4 кг) рафинированного сахара на галлон (3,8 л) продуцированного этанола

Результаты этого исследования имеют несколько важных следствий, касающихся производства этанола из сахароносных культур в США. Во-первых, при существующей технологии ферментации кукуруза в настоящее время является наиболее дешевым сырьем, доступным для применения при производстве

этанола в США. Во-вторых, с учетом текущих и предполагаемых будущих рыночных цен на сахар и этанол очевидно, что производство сахара является наиболее целесообразным применением сахарного тростника или сахарной свеклы. В-третьих, конверсия целлюлозной биомассы в этанол обеспечивает потенциал для применения в производстве этанола широкого множества различных типов сырья.

В настоящем документе описаны системы и способы, в которых можно использовать эти низкомолекулярные соединения для продукции этанола более быстро и более экономически эффективно.

Для получения продуктов, описанных в настоящем документе, таких как этанол, можно использовать смеси любых материалов биомассы, описанных в настоящем документе. Например, для получения любого продукта, описанного в настоящем документе, можно использовать смеси целлюлозных материалов и крахмальных материалов.

Системы для обработки биомассы.

На фиг. 1 представлена система для конвертирования биомассы 100, в частности биомассы со значительными количествами целлюлозных и лигноцеллюлозных компонентов и/или крахмальных компонентов, в полезные и побочные продукты. Система 100 включает подсистему для подготовки исходного материала 110, подсистему для предварительной обработки 114, подсистему для основной переработки 118 и подсистему для последующей переработки 122. В подсистему для подготовки исходного материала 110 подается биомасса в сырой форме, и в ней биомасса физически подготавливается для применения в качестве сырья для последующих процессов (например, уменьшение размера и гомогенизация биомассы) и хранится как в сырой форме, так и в форме сырья. Сырье биомассы со значительными количествами целлюлозных и/или лигноцеллюлозных компонентов или крахмальных компонентов может иметь высокую среднюю молекулярную массу и кристалличность, которые могут осложнять переработку сырья в полезные продукты (например, ферментацию сырья для получения этанола). Например, в других системах для переработки целлюлозного, лигноцеллюлозного или крахмального сырья используются кислоты, основания и ферменты. Как описано в настоящем документе, в некоторых вариантах осуществления такая обработка является ненужной или необходима только в небольших или каталитических количествах.

В подсистему для предварительной обработки 114 подается сырье из подсистемы для подготовки сырья 110, и в ней сырье подготавливается для применения в основных процессах продукции, например, путем уменьшения средней молекулярной массы и кристалличности сырья. Из подсистемы для предварительной обработки 114 предварительно обработанное сырье подается в подсистему для основной переработки 118, и в ней продуцируются полезные продукты (например, этанол, другие спирты, фармацевтические препараты и/или продукты питания). В некоторых случаях продукт подсистемы для первичной переработки 118 является пригодным непосредственно, однако в других случаях он требует дополнительной переработки, осуществляемой подсистемой для последующей переработки 122. Подсистема для последующей переработки 122 обеспечивает дальнейшую переработку потока продукта из системы для первичной переработки 118, которая требуется для него (например, дистилляция и денатурация этанола), а также обработку потоков отходов из других подсистем. В некоторых случаях сопродукты подсистем 114, 118, 122 также могут быть прямо или косвенно пригодны в качестве вторичных продуктов и/или для повышения общей эффективности системы 100. Например, подсистема для последующей переработки 122 может производить обработанную воду для рециркуляции в качестве технической воды в других подсистемах и/или она может производить сгораемые отходы, которые можно использовать в качестве топлива для котлов, генерирующих пар и/или электричество.

На оптимальный размер установки для конверсии биомассы влияют факторы, включающие экономичность масштаба и тип, и доступность биомассы, используемой в качестве сырья. Увеличение размера установки имеет тенденцию к увеличению экономичности масштаба, ассоциированной с процессами в установке. Однако возрастающий размер установки также имеет тенденцию к повышению затрат (например, затрат на транспортировку) на единицу сырья. Исследования, анализирующие эти факторы, указывают на то, что приемлемый размер установок для конверсии биомассы может варьировать от 1000 до 10000 т или более сухого сырья в сутки, в зависимости, по меньшей мере частично, от типа используемого сырья. Тип сырья также может влиять на требования по хранению на установке, где установки, предназначенные, главным образом, для переработки сырья, доступность которого сезонно варьирует (например, кукурузная солома), требуют в большей степени хранения сырья на месте, чем за пределами установки, по сравнению с установками, предназначенными для переработки сырья, доступность которого является относительно постоянной (например, макулатура).

Физическая подготовка.

В некоторых случаях способы переработки начинаются с физической подготовки сырья, например уменьшения размера исходных материалов сырья, например, путем нарезания, растирания, дробления, размола на шаровой мельнице, переработки контактным валиком или рубки. В некоторых случаях материал можно уменьшать до частиц с использованием молотковой мельницы, дисковой мельницы или камнедробилки. В некоторых случаях рыхлое сырье (например, переработанная бумага, крахмальные материалы или просо) подготавливают дроблением или резанием. Для удаления из потока сырья слишком крупных объектов или нежелательных объектов, например, таких как камни или гвозди, можно использовать сита и/или магниты.

Системы для подготовки исходного материала могут быть адаптированы для продукции потоков сырья с конкретными характеристиками, например конкретными максимальными размерами, конкретными соотношениями длины и ширины или конкретными соотношениями площадей поверхностей. В качестве части подготовки исходного материала можно регулировать объемную плотность сырья (например, повышать или снижать).

Уменьшение размера.

В некоторых вариантах осуществления материал, подлежащий переработке, имеет форму волокнистого материала, который включает волокна, получаемые дроблением источника волокон. Например, дробление можно проводить с помощью резального устройства с вращающимся ножом.

Например, и ссылаясь на фиг. 2, источник волокна 210 дробят, например, в резальном устройстве с вращающимся ножом с получением первого волокнистого материала 212. Первый волокнистый материал 212 пропускают через первое сито 214, имеющее средний размер отверстий 1,59 мм или менее (1/16 дюйма, 0,0625 см), с получением второго волокнистого материала 216. Если желательно, источник волокна можно измельчать перед дроблением, например, с помощью устройства для измельчения. Например, когда в качестве источника волокна используют бумагу, ее сначала можно измельчать до полосок шириной, например, от 1/4 до 1/2 дюйма (от 0,64 до 1,28 см) с использованием устройства измельчения, например устройства для измельчения с винтами с встречным вращением, такого как устройство, изготовленное Munson (Utica, N.Y.). В качестве альтернативы измельчению размер бумаги можно уменьшать нарезанием до желаемого размера с использованием гильотинного резального устройства. Например, гильотинное резальное устройство можно использовать для нарезания бумаги на листы, например, шириной 10 дюймов (25,4 см) и длиной 12 дюймов (30,5 см).

В некоторых вариантах осуществления дробление источника волокна и пропускание полученного первого волокнистого материала через первое сито проводят одновременно. Дробление и пропускание также можно проводить последовательно, например, в серийном процессе.

Например, резальное устройство с вращающимся ножом можно использовать для одновременного дробления источника волокна и просеивания первого волокнистого материала. Ссылаясь на фиг. 3, резальное устройство с вращающимся ножом 220 включает воронку 222, в которую можно помещать измельченный источник волокна 224, полученный измельчением источника волокна. Измельченный источник волокна дробится между стационарными лезвиями 230 и вращающимися лезвиями 232 с получением первого волокнистого материала 240. Первый волокнистый материал 240 пропускается через сито 242, и полученный второй волокнистый материал 244 собирается в корзину 250. Для облегчения сбора второго волокнистого материала корзина может иметь давление ниже номинального атмосферного давления, например по меньшей мере на 10% ниже номинального атмосферного давления, например по меньшей мере на 25% ниже номинального атмосферного давления, по меньшей мере на 50% ниже номинального атмосферного давления или по меньшей мере на 75% ниже номинального атмосферного давления. В некоторых вариантах осуществления для поддержания давления в корзине ниже номинального атмосферного давления используют источник вакуума 252.

Дробление может быть предпочтительным для "раскрытия", "напряжения" или даже снижения молекулярной массы волокнистых материалов, делая целлюлозу материалов более чувствительной к разделению цепей и/или снижению кристалличности. Раскрытые материалы также могут быть более чувствительными к окислению при облучении.

Источник волокна можно дробить в сухом состоянии, в гидратированном состоянии (например имея вплоть до 10 мас.% абсорбированной воды) или во влажном состоянии (например имея приблизительно от 10 до приблизительно 75 мас.% воды). Источник волокна можно дробить даже при частичном или полном погружении под жидкость, такую как вода, этанол или изопропанол.

Источник волокна также можно дробить в газе (таком как поток или атмосфера газа, отличного от воздуха), например в кислороде, или азоте, или паре.

Другие способы получения волокнистых материалов включают, например, жерновой помол, механическое разрыхление или разрывание, измельчение на стержневой мельнице, измельчение на шаровой мельнице, переработку контактным валиком или измельчение растиранием на воздухе.

Если желательно, волокнистые материалы можно разделять, например, постоянно или партиями на фракции согласно их длине, ширине, плотности, типу материала или некоторой комбинации этих признаков.

Например, черные металлы можно отделять от любого волокнистого материала пропусканием волокнистого материала, который включает черный металл, мимо магнита, например электромагнита, и затем пропуская полученный волокнистый материал через серию сит, где каждое сито имеет отверстия отличающегося размера.

Волокнистые материалы также можно разделять, например, с использованием высокоскоростного газа, например воздуха. В таком подходе волокнистые материалы разделяют отведением различных фракций, которые, если желательно, можно подвергнуть фотонной характеризации. Такое устройство для разделения рассмотрено, например, у Lindsey et al., в патенте США 6883667.

Волокнистые материалы до переработки могут иметь низкое содержание влаги, например приблизительно менее чем 7,5, 5, 3, 2,5, 2, 1,5, 1 или 0,5 мас.%. Этот материал можно облучать пучком частиц, таких как электроны и протоны. Облучение может следовать непосредственно за подготовкой материала или после стадии снижения влагосодержания, например сушки приблизительно при 105°C в течение 4-18 ч, так чтобы перед применением содержание влаги составляло, например, приблизительно менее чем 0,5%.

Если желательно, из волокнистых материалов, которые включают лигнин, лигнин можно удалять. Также для облегчения разрушения материалов, которые включают целлюлозу, материал можно обрабатывать перед облучением нагреванием, химическим реагентом (например, минеральной кислотой, основанием или сильным окислителем, таким как гипохлорит натрия) и/или ферментом.

В некоторых вариантах осуществления средний размер отверстия первого сита составляет менее 0,79 мм (1/32 дюйма, 0,03125 см), например менее 0,51 мм (1/50 дюйма, 0,02000 см), менее 0,40 мм (1/64 дюйма, 0,015625 см), менее 0,23 мм (0,009 дюйма), менее 0,20 мм (1/128 дюйма, 0,0078125 см), менее 0,18 мм (0,007 дюйма), менее 0,13 мм (0,005 дюйма) или даже менее 0,10 мм (1/256 дюйма, 0,00390625 см). Сито изготавливают переплетением мононити, имеющей соответствующий диаметр для получения желаемого размера отверстия. Например, мононити могут быть изготовлены из металла, например нержавеющей стали. По мере уменьшения размеров отверстий структурные требования для мононити повышаются. Например, для размеров отверстий менее 0,40 мм может быть преимущественным изготовление сит из мононитей, изготовленных из материала, отличного от нержавеющей стали, например титана, сплавов титана, аморфных металлов, никеля, вольфрама, родия, рения, керамики или стекла. В некоторых вариантах осуществления сито изготавливают из пластины, например металлической пластины, имеющей отверстия, например, вырезанные в пластине с использованием лазера. В некоторых вариантах осуществления площадь отверстий в сите составляет менее 52, например менее 41, менее 36, менее 31, менее 30%.

В некоторых вариантах осуществления второй волокнистый материал дробят и пропускают через первое сито или сито с отличающимся размером. В некоторых вариантах осуществления второй волокнистый материал пропускают через второе сито, имеющее средний размер отверстий, равный или меньший, чем размер первого сита.

Ссылаясь на фиг. 4, третий волокнистый материал 220 можно получать из второго волокнистого материала 216 дроблением второго волокнистого материала 216 и пропусканием полученного материала через второе сито 222, имеющее средний размер отверстий, меньший, чем у первого сита 214.

Как правило, волокна волокнистых материалов могут иметь относительно высокое среднее соотношение длины и диаметра (например, более 20:1), даже если их подвергали дроблению более одного раза. Кроме того, волокна волокнистых материалов, описанные в настоящем документе, могут иметь относительно узкое распределение длины и/или соотношения длины и диаметра.

Как используют в настоящем описании, среднюю ширину волокон (т.е. диаметр) определяют оптически, случайным образом выбрав приблизительно 5000 волокон. Средняя длина волокон представляет собой корригированные длины, взвешенные по длине. Площадь поверхности BET (Brunauer, Emmet и Teller) представляет собой многоточечную площадь поверхности, и пористость представляет собой величину, определяемую ртутной порометрией.

Среднее соотношение длины и диаметра второго волокнистого материала 14 может, например, превышать 8/1, 10/1, 15/1, 20/1, 25/1 или даже 50/1. Средняя длина второго волокнистого материала 14 может составлять, например, приблизительно от 0,5 до 2,5 мм, например приблизительно от 0,75 до 1,0 мм, и средняя ширина (т.е. диаметр) второго волокнистого материала 14 может составлять, например, приблизительно от 5 до 50 мкм, например приблизительно от 10 до 30 мкм.

В некоторых вариантах осуществления стандартное отклонение длины второго волокнистого материала 14 составляет менее 60% от средней длины второго волокнистого материала 14, например менее 50% от средней длины, менее 40% от средней длины, менее 25% от средней длины, менее 10% от средней длины, менее 5% от средней длины или даже менее 1% от средней длины.

В некоторых вариантах осуществления площадь поверхности BET второго волокнистого материала превышает 0,1, например превышает 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 1,75, 5,0, 10, 25, 35, 50, 60, 75, 100, 150, 200 или даже превышает 250 $м^2/г$. Пористость второго волокнистого материала 14 может, например, превышать 20, 25, 35, 50, 60, 70, например превышать 80, 85, 90, 92, 94, 95, 97,5, 99 или даже превышать 99,5%.

В некоторых вариантах осуществления соотношение среднего соотношения длины и диаметра первого волокнистого материала и среднего соотношения длины и диаметра второго волокнистого материала составляет, например, менее 1,5, например менее 1,4, менее 1,25, менее 1,1, менее 1,075, менее 1,05, менее 1,025 или даже, по существу, равно 1.

В конкретных вариантах осуществления второй волокнистый материал снова дробят, и полученный волокнистый материал пропускают через второе сито, имеющее средний размер отверстий, меньший, чем у первого сита, с получением третьего волокнистого материала. В таких случаях соотношение среднего отношения длины к диаметру второго волокнистого материала и среднего отношения длины к диаметру третьего волокнистого материала может составлять, например, менее 1,5, например менее 1,4, ме-

нее 1,25 или даже менее 1,1.

В некоторых вариантах осуществления третий волокнистый материал пропускают через третье сито с получением четвертого волокнистого материала. Четвертый волокнистый материал можно, например, пропускать через четвертое сито с получением пятого материала. Аналогичные процессы просеивания можно повторять столько раз, сколько желательно, для получения желаемого волокнистого материала, имеющего желательные свойства.

Уплотнение.

Любым из способов, описанных в настоящем документе, можно перерабатывать уплотненные материалы или любой материал, описанный в настоящем документе, например любой волокнистый материал, описанный в настоящем документе, можно перерабатывать любым одним или несколькими способами, описанными в настоящем изобретении, а затем уплотнять, как описано в настоящем документе.

Материал, например волокнистый материал, имеющий низкую объемную плотность, можно уплотнять до продукта, имеющего более высокую объемную плотность. Например, композицию материала, имеющую объемную плотность 0,05 г/см^3, можно уплотнять изолированием волокнистого материала в относительно газонепроницаемой структуре, например мешке, изготовленном из полиэтилена, или мешке, изготовленном из чередующихся слоев полиэтилена и нейлона с последующим удалением из структуры заключенного в нее газа, например воздуха. После удаления воздуха из структуры волокнистый материал может иметь, например, объемную плотность более 0,3, например 0,5, 0,6, 0,7 или более, например 0,85 г/см^3. После уплотнения продукт можно перерабатывать любым из способов, описанных в настоящем документе, например облучением, например гамма-излучением. Это может быть преимущественным, когда желательно транспортировать материал в другое место, например в удаленное производственное предприятие, где композиция волокнистого материала может быть добавлена в раствор, например, для получения этанола. После прокалывания, по существу, газонепроницаемой структуры уплотненный волокнистый материал может быть возвращен практически к его первоначальной объемной плотности, например более 60% от его первоначальной объемной плотности, например 70, 80, 85 или более, например 95% от его первоначальной объемной плотности. Для уменьшения статического электричества в волокнистом материале в материал можно добавлять средство, снимающее статические заряды.

В некоторых вариантах осуществления структура, например мешок, изготовлена из материала, который растворяется в жидкости, такой как вода. Например, структура может быть изготовлена из поливинилового спирта, так что она растворяется при контакте с водной системой. Такие варианты осуществления позволяют добавлять уплотненные структуры прямо в растворы, которые включают микроорганизм, без первоначального высвобождения содержимого структуры, например, разрезанием.

Ссылаясь на фиг. 5, материал биомассы можно комбинировать с любыми желательными добавками и связующим средством и затем уплотнять с применением давления, например пропуская материал через определенный зазор между прижимными валиками с встречным вращением или пропуская материал через пресс для гранулирования. Во время применения давления, необязательно, можно применять нагревание для облегчения уплотнения волокнистого материала. Затем уплотненный материал можно облучать.

В некоторых вариантах осуществления материал перед уплотнением имеет объемную плотность менее 0,25, например 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 или менее, например 0,025 г/см^3. Объемную плотность определяют с использованием ASTM D1895B. Кратко, способ вовлекает заполнение мерного цилиндра с известным объемом образцом и определение массы образца. Объемную плотность вычисляют делением массы образца (в граммах) на известный объем цилиндра (в кубических сантиметрах).

Предпочтительные связующие вещества включают связующие вещества, которые являются растворимыми в воде, набухают под действием воды или которые имеют температуру стеклования менее 25°C, при определении дифференциальной сканирующей калориметрией. Под растворимыми в воде связующими веществами подразумевают связующие вещества, имеющие растворимость в воде по меньшей мере приблизительно 0,05 мас.%. Под набухающими в воде связующими веществами подразумевают связующие вещества, объем которых возрастает более чем на 0,5% под действием воды.

В некоторых вариантах осуществления связующие вещества, которые являются растворимыми в воде или набухающими при ее воздействии, включают функциональные группы, которые способны образовывать связь, например водородную связь, с волокнами волокнистого материала, например целлюлозного волокнистого материала. Например, функциональная группа может представлять собой группу карбоновой кислоты, карбоксилатную группу, карбонильную группу, например, альдегида или кетона, группу сульфоновой кислоты, сульфонатную группу, группу фосфорной кислоты, фосфатную группу, амидную группу, аминогруппу, гидроксильную группу, например спирта, и комбинации этих групп, например группы карбоновой кислоты и гидроксильной группы. Конкретные примеры мономеров включают глицерин, глиоксаль, аскорбиновую кислоту, мочевину, глицин, пентаэритрит, моносахарид или дисахарид, лимонную кислоту и виннокаменную кислоту. Пригодные сахариды включают глюкозу, сахарозу, лактозу, рибозу, фруктозу, маннозу, арабинозу и эритрозу. Примеры полимеров включают полигликоли, полиоксиэтилен, поликарбоновые кислоты, полиамиды, полиамины и полисульфоновые кисло-

ты, полисульфонаты. Конкретные примеры полимеров включают полипропиленгликоль (PPG), полиэтиленгликоль (PEG), полиоксиэтилен, например POLYOX®, сополимеры оксида этилена и оксида пропилена, полиакриловую кислоту (PAA), полиакриламид, полипептиды, полиэтиленимин, поливинилпиридин, поли(натрий-4-стиролсульфонат) и поли(2-акриламидометил-1-пропансульфоновую кислоту).

В некоторых вариантах осуществления связующее средство включает полимер, который имеет температуру стеклования менее 25°C. Примеры таких полимеров включают термопластические эластомеры (TPE). Примеры TPE включают полиэфир-блок-амиды, такие как полиэфир-блок-амиды, доступные под торговым названием PEBAX®, полиэфирные эластомеры, такие как полиэфирные эластомеры, доступные под торговым названием HYTREL®, и стирольные блок-сополимеры, такие как блок-сополимеры, доступные под торговым названием KRATON®. Другие пригодные полимеры, имеющие температуру стеклования менее 25°C, включают сополимер этилена и винилацетата (EVA), полиолефины, например полиэтилен, полипропилен, сополимеры этиленпропилен и сополимеры этилена и альфа-олефинов, например 1-октена, такие как сополимеры, доступные под торговым названием ENGAGE®. В некоторых вариантах осуществления, например, когда материал представляет собой превращенную в волокнистую массу бумагу с многослойным покрытием, материал уплотняют без добавления специального полимера с низкой температурой стеклования.

В конкретном варианте осуществления связующее вещество представляет собой лигнин, например природный или синтетически модифицированный лигнин.

Пригодное количество связующего вещества, добавляемого к материалу, вычисленное в расчете на массу сухого вещества, составляет, например, приблизительно от 0,01 до приблизительно 50%, например 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 5, 10 или более, например 25%, в расчете на общую массу уплотненного материала. Связующее вещество можно добавлять к материалу в виде неразбавленной чистой жидкости, в виде жидкости, в которой растворено связующее вещество, в виде сухого порошка связующего вещества или в виде гранул связующего вещества.

Уплотненный волокнистый материал можно изготавливать в прессе для гранулирования. Ссылаясь на фиг. 6, пресс для гранулирования 300 имеет воронку 301 для содержания неуплотненного материала 310, который включает углеводсодержащие материалы, такие как целлюлоза. Контейнер соединен со шнеком 312, который приводится в движение двигателем с переменной скоростью 314, так чтобы неуплотненный материал мог транспортироваться в устройство для перемешивания 320, в котором неуплотненный материал перемешивается лопастями 322, которые вращаются с помощью двигателя 330 устройства для перемешивания. Другие ингредиенты, например любые добавки и/или наполнители, описанные в настоящем документе, можно добавлять через входной канал 332. Если желательно, во время нахождения волокнистого материала в устройстве для перемешивания можно добавлять нагревание. После перемешивания материал выводится из устройства для перемешивания через рукав 340 к другому шнеку 342. Рукав, контролируемый приводным механизмом 344, обеспечивает беспрепятственное прохождение материала из устройства для перемешивания к шнеку. Шнек вращается под действием двигателя 346 и контролирует подачу волокнистого материала в узел матрицы с роликами 350. Конкретно, материал подается в полую цилиндрическую матрицу 352, которая вращается вокруг горизонтальной оси и которая имеет радиальные отверстия 250 матрицы. Матрица 352 вращается вокруг оси под действием двигателя 360, который включает прибор для измерения мощности, указывающий общую энергию, потребляемую двигателем. Уплотненный материал 370, например в форме гранул, падает из желоба 372 и собирается и перерабатывается, например, облучением.

Удобно, чтобы после уплотнения материал имел форму гранул или стружки, принимающих различную форму. Затем гранулы можно облучать. В некоторых вариантах осуществления гранулы или стружка имеют цилиндрическую форму, например имея максимальный поперечный размер, например, 1 мм или более, например 2, 3, 5, 8, 10, 15 мм или более, например 25 мм. Другие удобные формы включают гранулы или стружку, которые имеют пластинчатую форму, например имея толщину 1 мм или более, например 2, 3, 5, 8, 10 мм или более, например 25 мм; ширину, например, 5 мм или более, например 10, 15, 25, 30 мм или более, например 50 мм; и длину 5 мм или более, например 10, 15, 25, 30 мм или более, например 50 мм.

Далее, ссылаясь на фиг. 7A-7D, гранулы можно изготавливать так, чтобы они имели внутри полость. Как показано, полость может быть расположена, главным образом, на одной линии с центром гранулы (фиг. 7B) или она может быть смещена от центра гранулы (фиг. 7C). Изготовление гранулы, полой внутри, может повысить скорость растворения в жидкости после облучения.

Далее, ссылаясь на фиг. 7D, гранула может иметь, например, поперечную форму, которая является многодольной, например трехдольной, как показано, или четырехдольной, пятидольной, шестидольной или десятидольной. Изготовление гранул с такой поперечной формой также может повысить скорость растворения в растворе после облучения. Альтернативно, уплотненный материал может иметь любую другую желаемую форму, например уплотненный материал может иметь форму пластины, цилиндра или брикета.

Примеры

В одном примере в качестве сырья можно использовать картонные коробки для сока объемом полгалона (1,9 л), изготовленные из белого крафт-картона, имеющего объемную плотность 20 фунт/фут^3 (0,32 г/см^3). Картон можно складывать до плоского состояния и затем подавать в устройство для измельчения для получения похожего на конфетти материала, имеющего ширину от 0,1 (0,25 см) дюйма до 0,5 дюйма (1,27 см), длину от 0,25 дюйма (0,63 см) до 1 дюйма (2,54 см) и толщину, эквивалентную толщине исходного материала (приблизительно 0,075 дюйма (0,19 см)). Похожий на конфетти материал можно подавать в резальное устройство с вращающимся ножом, которое дробит похожие на конфетти фрагменты, разрывая фрагменты и высвобождая волокнистый материал.

В некоторых случаях несколько систем устройство для измельчения-устройство для дробления могут быть расположены с последовательной производительностью. В одном варианте осуществления две системы устройство для измельчения-устройство для дробления могут быть расположены последовательно, где продукт первого устройства для дробления подается в качестве входящего материала во второе устройство для измельчения. В другом варианте осуществления три системы устройство для измельчения-устройство для дробления могут быть расположены последовательно, где продукт первого устройства для дробления подается в качестве входящего материала во второе устройство для измельчения и продукт второго устройства для дробления подается в качестве входящего материала в третье устройство для измельчения. Ожидается, что несколько прохождений через системы устройство для измельчения-устройство для дробления могут уменьшить размер частиц и увеличить общую площадь поверхности в потоке исходных материалов.

В другом примере волокнистый материал, полученный измельчением и дроблением картонных коробок для сока, можно обрабатывать для увеличения его объемной плотности. В некоторых случаях волокнистый материал можно обрызгивать водой или разбавленным маточным раствором POLYOX™ WSR N10 (полиоксиэтилен), приготовленном в воде. Затем смоченный волокнистый материал можно перерабатывать в прессе для гранулирования, действующем при комнатной температуре. Пресс для гранулирования может увеличивать объемную плотность потока исходного материала более чем на один порядок.

Предварительная обработка.

Физически подготовленное сырье можно предварительно обрабатывать для применения в способах основной продукции, например, путем снижения средней молекулярной массы и кристалличности сырья и/или увеличения площади поверхности и/или пористости сырья. В некоторых вариантах осуществления целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал включает первую целлюлозу, имеющую первую среднечисленную молекулярную массу, и полученный углевод включает вторую целлюлозу, имеющую вторую среднечисленную молекулярную массу ниже, чем первая среднечисленная молекулярная масса. Например, вторая среднечисленная молекулярная масса является более низкой, чем первая среднечисленная молекулярная масса приблизительно более чем на 25%, например, она может быть меньше в 2×, 3×, 5×, 7×, 10×, 25× и даже 100×.

В некоторых вариантах осуществления первая целлюлоза имеет первую кристалличность, и вторая целлюлоза имеет вторую кристалличность, более низкую, чем первая кристалличность, например, приблизительно на 2, 3, 5, 10, 15 или 25%.

В некоторых вариантах осуществления первая целлюлоза имеет первый уровень окисления, а вторая целлюлоза имеет второй уровень окисления, превышающий первый уровень окисления, например, на 2, 3, 4, 5, 10 или 25%.

Способы предварительной обработки могут включать одно или несколько из облучения, обработки ультразвуком, окисления, пиролиза и парового взрыва. Можно использовать различные системы предварительной обработки, комбинируя две, три или даже четыре из указанных технологий.

Комбинированная предварительная обработка.

В некоторых вариантах осуществления биомассу можно перерабатывать с использованием двух или более любых способов, описанных в настоящем документе, таких как два, три, четыре или более из радиационного облучения, обработки ультразвуком (или любого другого способа разрушения, описанного в настоящем документе, например обработки с помощью ротор-статорного устройства для разрушения), окисления, пиролиза и парового взрыва либо до, либо в промежутке, либо после подготовки сырья, как описано в настоящем документе. Способы можно применять к биомассе в любом порядке или одновременно. Например, углевод можно получать, применяя радиационное облучение, обработку ультразвуком, окисление, пиролиз и необязательно паровой взрыв к целлюлозному и/или лигноцеллюлозному материалу (в любом порядке или одновременно). Затем полученный углеводсодержащий материал может быть подвергнут преобразованию одним или несколькими микроорганизмами, такими как бактерии, дрожжи или смеси дрожжей и бактерий, в ряд желаемых продуктов, как описано в настоящем документе. Комплексные способы могут обеспечить материалы, которые могут более легко утилизироваться различными микроорганизмами вследствие более низкой молекулярной массы, более низкой кристалличности и/или более высокой растворимости. Комплексные способы могут обеспечить синергию и могут снизить общие требуемые затраты энергии, по сравнению с любым отдельным способом.

Например, в некоторых вариантах осуществления предоставляют сырье, которое включает углевод, полученный способом, который включает облучение и обработку ультразвуком, облучение и окисление, облучение и пиролиз или облучение и паровой взрыв (в любом порядке или одновременно) целлюлозного и/или лигноцеллюлозного материала. Затем предоставленное сырье можно контактировать с микроорганизмом, обладающим способностью преобразовывать по меньшей мере часть, например по меньшей мере приблизительно 1 мас.%, сырья в продукт, такой как сгораемое топливо.

Условия предварительной обработки.

В некоторых вариантах осуществления способ не включает гидролиз целлюлозного и/или лигноцеллюлозного материала, в частности, кислотой, например минеральной кислотой, такой как хлористоводородная или серная кислота, ферментом или основанием. Если желательно, часть сырья может включать гидролизованный материал или нет. Например, в некоторых вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 70 мас.% сырья представляют собой негидролизованный материал, например по меньшей мере 95 мас.% сырья представляют собой негидролизованный материал. В некоторых вариантах осуществления, по существу, все сырье представляет собой негидролизованный материал. Например, можно избегать обработки щелочью.

Любое сырье или любой реактор, или ферментер, загруженный сырьем, может включать буфер, такой как бикарбонат натрия, хлорид аммония или Tris; электролит, такой как хлорид калия, хлорид натрия или хлорид кальция; фактор роста, такой как биотин, и/или пару оснований, таких как урацил или его эквивалент; поверхностно-активное вещество, такое как Tween® или полиэтиленгликоль; минерал, такой как кальций, хром, медь, йод, железо, селен или цинк; или хелатирующий агент, такой как этилендиамин, этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) (или ее форма соли, например EDTA натрия или калия) или димеркапрол.

Когда используют радиационное облучение, его можно применять к любому образцу, который является сухим или влажным или даже диспергированным в жидкости, такой как вода. Например, облучение можно проводить на целлюлозном и/или лигноцеллюлозном материале, в котором приблизительно менее чем 25 мас.% целлюлозного и/или лигноцеллюлозного материала имеет поверхность, смоченную жидкостью, такой как вода. В некоторых вариантах осуществления облучение проводят на целлюлозном и/или лигноцеллюлозном материале, в котором целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал, по существу, не смочен жидкостью, такой как вода.

В некоторых вариантах осуществления любую переработку, описанную в настоящем документе, проводят на целлюлозном и/или лигноцеллюлозном материале, остающемся сухим в полученном виде или после сушки материала, например, с использованием нагревания и/или пониженного давления. Например, в некоторых вариантах осуществления целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал имеет приблизительно менее чем 5 мас.% удерживаемой воды, измеренной при 25°C и при относительной влажности 50%.

Сырье можно обрабатывать так, чтобы оно имело низкое содержание влаги, например приблизительно менее чем 7,5, 5, 3, 2,5, 2, 1,5, 1 или 0,5 мас.%. Этот материал можно облучать пучком частиц или протонов. Облучение можно проводить сразу после подготовки материала или после стадии снижения содержания влагосодержания, например сушки приблизительно при 105°C в течение 4-18 ч.

Если желательно, в любом способе, описанную в настоящем документе, можно использовать вызывающее набухание средство, как определено в настоящем описании. В некоторых вариантах осуществления, когда целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал перерабатывают с использованием радиационного облучения, приблизительно менее чем 25 мас.% целлюлозного и/или лигноцеллюлозного материала находится в набухшем состоянии, где набухшее состояние характеризуется как наличие объема, более чем на 2,5% превышающего объем в ненабухшем состоянии, например более чем на 5,0, 7,5, 10 или 15% превышающего объем в ненабухшем состоянии. В конкретных вариантах осуществления, когда используют радиационное облучение, целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал включает вызывающее набухание средство, и набухший целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал получает дозу приблизительно менее чем 10 Мрад. В других вариантах осуществления, когда к целлюлозному и/или лигноцеллюлозному материалу применяют радиационное облучение, целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал, по существу, не находится в набухшем состоянии.

В некоторых вариантах осуществления перед облучением к биомассе не добавляют каких-либо химических реагентов, например, вызывающих набухание средств. Например, в некоторых из таких вариантов осуществления перед облучением или другой переработкой не добавляют каких-либо щелочных веществ (таких как гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид лития и гидроксиды аммония), подкислителей (таких как минеральные кислоты (например, серная кислота, хлористо-водородная кислота и фосфорная кислота)), солей, таких как хлорид цинка, карбонат кальция, карбонат натрия, сульфат бензилтриметиламмония, или основные органические амины, такие как этилендиамин. В некоторых случаях не добавляют дополнительной воды. Например, биомасса перед переработкой может иметь менее 0,5 мас.% добавленных химических реагентов, например менее чем 0,4, 0,25, 0,15 или 0,1 мас.% добавленных химических реагентов. В некоторых случаях биомасса имеет не более чем следовые количества,

например менее 0,05 мас.% добавленных химических реагентов, перед облучением. В других случаях биомасса перед облучением, по существу, не имеет добавленных химических реагентов или вызывающих набухание средств. Использование таких химических реагентов, которое можно избежать, также может быть распространено и на переработку, например, в течение всего времени перед ферментацией или в течение всего времени.

Когда в каком-либо способе используют радиационное облучение, его можно применять при одновременном воздействии на целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал воздуха, обогащенного кислородом воздуха или даже самого кислорода или он может находиться в атмосфере инертного газа, такого как азот, аргон или гелий. Когда является желательным максимальное окисление, применяют окислительную атмосферу, такую как воздух или кислород. Расстояние от источника радиационного облучения также можно оптимизировать для максимального образования активного газа, например озона и/или оксидов азота.

Когда используют радиационное облучение, его можно применять к биомассе, такой как целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал, при давлении приблизительно более чем 2,5 атм (253 кПа), например более чем 5 (506 кПа), 10 (1012 кПа), 15 (1518 кПа), 20 (2036 кПа) или даже приблизительно более чем 50 атм (5060 кПа).

Когда способ включает радиационное облучение, облучение можно проводить с использованием ионизирующего излучения, такого как гамма-лучи, рентгеновские лучи, энергетическое ультрафиолетовое излучение, такое как облучение ультрафиолетом С, имеющим длину волны приблизительно от 100 до приблизительно 280 нм, пучок частиц, такой как пучок электронов, медленных нейтронов или альфа-частиц. В некоторых вариантах осуществления облучение включает два или более источников радиационного облучения, таких как гамма-лучи и пучок электронов, которые можно применять в любом порядке или одновременно.

Любой способ переработки, описанный в настоящем документе, можно использовать при давлении выше или ниже нормального атмосферного давления у земной поверхности. Например, любые процессы, в которых используется радиационное облучение, обработку ультразвуком, окисление, пиролиз, паровой взрыв или комбинации любых из указанных способов для получения материалов, которые включают углевод, можно проводить при высоком давлении, которое может увеличивать скорости реакций. Например, любой процесс или комбинацию процессов можно проводить при давлении, превышающем приблизительное нормальное атмосферное давление, например при давлении выше чем приблизительно 25 МПа, например выше чем 50, 75, 100, 150, 200, 250, 350, 500, 750, 1000 или выше чем 1500 МПа.

Обработка радиационным излучением.

Для переработки исходного сырья из широкого множества различных источников можно использовать одну или несколько последовательностей переработки для экстракции из сырья полезных веществ и для получения частично деградированного органического материала, который выполняет функцию входящего потока при последующих стадиях и/или последовательностях переработки. Облучение может снижать молекулярную массу и/или кристалличность сырья. В некоторых вариантах осуществления для облучения материалов используют энергию, накопленную в материале, которая высвобождает электрон из его атомной орбиты. Радиационное облучение можно осуществлять с помощью 1) тяжелых заряженных частиц, таких как альфа-частицы или протоны, 2) электронов, образованных, например, при бета-распаде или в ускорителях электронных пучков, или 3) электромагнитного радиационного излучения, например гамма-лучей, рентгеновских лучей или ультрафиолетовых лучей. В одном подходе для облучения сырья можно использовать радиационное излучение, генерируемое радиоактивными веществами. В некоторых вариантах осуществления можно использовать любую комбинацию из (1)-(3) в любом порядке или одновременно. В другом подходе для облучения сырья можно использовать электромагнитное излучение (например, генерируемое с использованием источников электронных пучков). Применяемые дозы зависят от желаемого эффекта и конкретного сырья. Например, высокие дозы радиационного облучения могут разрушать химические связи в компонентах сырья, а низкие дозы радиационного облучения могут повысить образование химических связей (например, поперечное сшивание) в компонентах сырья. В некоторых случаях, когда является желательным разделение цепей и/или является желательной функционализация цепей полимеров, можно использовать частицы тяжелее электронов, такие как протоны, группа ядер гелия, ионы аргона, ионы кремния, ионы неона, ионы углерода, ионы фосфора, ионы кислорода или ионы азота. Когда является желательным разделение цепей с размыканием цикла, для усиленного размыкания цикла можно использовать положительно заряженные частицы благодаря их свойствам кислот Льюиса. Например, когда являются желательными кислородсодержащие функциональные группы, можно проводить облучение в присутствии кислорода или даже облучение ионами кислорода. Например, когда являются желательными азотсодержащие функциональные группы, можно проводить облучение в присутствии азота или даже облучение ионами азота.

Ссылаясь на фиг. 8, в одном способе первый материал 2, который представляет собой или включает целлюлозу, имеющую первую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N1}$), облучают, например, обработкой ионизирующим излучением (например, в форме гамма-излучения, рентгеновского излучения, ультрафиолетового (УФ) света от 100 до 280 нм, пучка электронов или других заряженных частиц) с по-

лучением второго материала 3, который включает целлюлозу, имеющую вторую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N2}$) ниже, чем первая среднечисленная молекулярная масса. Второй материал (или первый и второй материалы) можно смешивать с микроорганизмом (например, бактерией или дрожжами), который может утилизировать второй и/или первый материал, продуцируя продукт, например топливо 5, которое представляет собой или включает водород, спирт (например, этанол или бутанол, такой как н-, втор- или трет-бутанол), органическую кислоту, углеводород или любые их смеси.

Поскольку второй материал 3 имеет целлюлозу, обладающую сниженной молекулярной массой относительно первого материала и в некоторых случаях также сниженной кристалличностью, второй материал, как правило, является более диспергируемым, набухающим и/или растворимым в растворе, содержащем микроорганизм. Эти свойства делают второй материал 3 более подверженным химическому, ферментативному и/или биологическому воздействию относительно первого материала 2, что может в значительной степени повысить скорость продукции и/или уровень продукции желаемого продукта, например этанола. Радиационное облучение также может стерилизовать материалы.

В некоторых вариантах осуществления вторая среднечисленная молекулярная масса ($^{T}M_{N2}$) является более низкой, чем первая среднечисленная молекулярная масса ($^{T}M_{N1}$) приблизительно более чем на 10%, например 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60% или даже приблизительно более чем на 75%.

В некоторых случаях второй материал имеет целлюлозу, которая обладает кристалличностью ($^{T}C_{2}$), которая является более низкой, чем кристалличность ($^{T}C_{1}$) целлюлозы первого материала. Например, ($^{T}C_{2}$) может быть более низкой, чем ($^{T}C_{1}$) приблизительно более чем на 10%, например 15, 20, 25, 30, 35, 40 или даже приблизительно более чем на 50%.

В некоторых вариантах осуществления исходный индекс кристалличности (перед облучением) составляет приблизительно от 40 до приблизительно 87,5%, например приблизительно от 50 до приблизительно 75% или приблизительно от 60 до приблизительно 70%, и индекс кристалличности после облучения составляет приблизительно от 10 до приблизительно 50%, например приблизительно от 15 до приблизительно 45% или приблизительно от 20 до приблизительно 40%. Однако в некоторых вариантах осуществления, например после экстенсивного облучения, индекс кристалличности может составлять менее чем 5%. В некоторых вариантах осуществления материал после облучения является, по существу, аморфным.

В некоторых вариантах осуществления исходная среднечисленная молекулярная масса (перед облучением) составляет приблизительно от 200000 до приблизительно 3200000, например приблизительно от 250000 до приблизительно 1000000 или приблизительно от 250000 до приблизительно 700000, и среднечисленная молекулярная масса после облучения составляет приблизительно от 50000 до приблизительно 200000, например приблизительно от 60000 до приблизительно 150000 или приблизительно от 70000 до приблизительно 125000. Однако в некоторых вариантах осуществления, например после экстенсивного облучения, среднечисленная молекулярная масса может составлять приблизительно менее чем 10000 или даже приблизительно менее чем 5000. В некоторых вариантах осуществления второй материал может иметь уровень окисления ($^{T}O_{2}$), превышающий уровень окисления ($^{T}O_{1}$) первого материала. Более высокий уровень окисления материала может способствовать его способности к диспергированию, набуханию и/или растворению, далее усиливая подверженность материалов химическому, ферментативному или биологическому воздействию. В некоторых вариантах осуществления для повышения уровня окисления второго материала относительно первого материала облучение проводят в окислительной атмосфере, например в атмосфере воздуха или кислорода, получая второй материал, который является более окисленным, чем первый материал. Например, второй материал может иметь большее количество гидроксильных групп, альдегидных групп, групп кетонов, групп сложных эфиров или групп карбоновых кислот, которые могут повышать его гидрофильность.

Ионизирующее излучение.

Каждая форма радиационного излучения ионизирует биомассу через конкретные взаимодействия, определяемые энергией радиационного излучения. Тяжелые заряженные частицы в основном ионизируют вещество через кулоновское рассеяние; более того, эти взаимодействия генерируют энергетические электроны, которые могут далее ионизировать вещество. Альфа-частицы идентичны ядру атома гелия и образуются путем альфа-распада различных радиоактивных ядер, таких как изотопы висмута, полония, астата, радона, франция, радия, нескольких актиноидов, таких как актиний, торий, уран, нептуний, кюрий, калифорний, америций и плутоний.

Когда используют частицы, они могут быть нейтральными (незаряженными), положительно заряженными или отрицательно заряженными. Когда они являются заряженными, заряженные частицы могут нести положительный или отрицательный заряд или несколько зарядов, например один, два, три или даже четыре или более зарядов. В случаях, когда является желательным разделение цепей, могут быть желательными положительно заряженные частицы, отчасти вследствие их кислотного характера. Когда используют частицы, частицы могут иметь массу покоящегося электрона или большую массу, например в 500, 1000, 1500 или 2000 или более раз превышающую массу покоящегося электрона. Например, частицы могут иметь массу приблизительно от 1 до приблизительно 150 атомных единиц, например приблизительно от 1 до приблизительно 50 атомных единиц или приблизительно от 1 до приблизительно 25,

например 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 или 15 атомных единиц. Ускорители, используемые для ускорения частиц, могут быть DC-электростатическими, DC-электродинамическими, RF-линейными, линейными с магнитной индукцией или непрерывными. Например, циклотронные ускорители доступны от IBA, Бельгия, такие как система Rhodotron®, и ускорители DC-типа доступны от RDI, в настоящее время IBA Industrial, такие как Dynamitron®. Ионы и ускорители ионов рассмотрены в Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy", Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, Iwata, Y. et al, "Alternating-Phase-Focused 1H-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators", Proceedings of EPAC 2006, Edinburgh, Scotland и Leitner, C.M. et al., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus", Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria.

Электроны взаимодействуют путем кулоновского рассеяния и торможения радиационного излучения, вызываемого изменениями скорости электронов. Электроны могут генерироваться радиоактивными ядрами, которые претерпевают бета-распад, такими как изотопы йода, цезия, технеция и иридия. Альтернативно, электронную пушку можно использовать в качестве источника электронов через термоионную эмиссию.

Электромагнитное радиационное излучение воздействует через три процесса: фотоэлектрическое поглощение, комптоновское рассеяние и образование пар. Преобладающее воздействие определяется энергией падающего радиационного излучения и атомного числа материала. Сумма взаимодействий, приводящих к поглощению радиационного излучения в целлюлозном материале, может быть выражена с помощью массового коэффициента поглощения.

Электромагнитное излучение подразделяют на гамма-лучи, рентгеновские лучи, ультрафиолетовые лучи, инфракрасные лучи, микроволны или радиоволны, в зависимости от длины волны.

Например, для облучения материалов можно использовать гамма-излучение. Ссылаясь на фиг. 9 и 10 (увеличенный вид области R), гамма-излучатель 10 включает источники гамма-излучения 408, например таблетки ^{60}Co, рабочий стол 14 для содержания материалов, подлежащих облучению, и накопитель 16, например, изготовленный из множества железных пластин, все из которых находятся в камере с бетонной защитой (хранилище) 20, которая включает вход в виде лабиринта 22 позади освинцованной двери 26. Накопитель 16 включает множество каналов 30, например шестнадцать или более каналов, позволяющих источникам гамма-излучения проходить на своем пути через накопитель вблизи рабочего стола.

В процессе работы образец, подлежащий облучению, помещают на рабочий стол. Облучатель адаптирован для того, чтобы доставлять желаемый уровень дозы и чтобы с экспериментальным блоком 31 было соединено управляющее оборудование. Затем оператор покидает защитную камеру, проходя через вход в виде лабиринта и через освинцованную дверь. Оператор контрольной панели 32 выдает команду компьютеру 33 к приведению источников радиационного излучения 12 в рабочее положение с использованием цилиндра 36, присоединенного к гидравлическому насосу 40. Гамма-излучение имеет преимущество значительной глубины проникновения в различные материалы образца. Источники гамма-лучей включают радиоактивные ядра, такие как изотопы кобальта, кальция, технеция, хрома, галлия, индия, йода, железа, криптона, самария, селена, натрия, талия и ксенона.

Источники рентгеновских лучей включают столкновение электронного пучка с металлическими мишенями, такими как вольфрам или молибден или сплавы или компактные источники света, такие как источники света, коммерчески производимые Lyncean.

Источники ультрафиолетового излучения включают дейтериевые или кадмиевые лампы.

Источники инфракрасного радиационного излучения включают керамические лампы с окном из сапфира, цинка или селенидов.

Источники микроволн включают клистроны, источники Slevin RF-типа или источники атомных пучков, в которых используется газообразный водород, кислород или азот.

В способах, описанных в настоящем документе, можно использовать различные другие устройства для облучения, включая полевые ионизационные источники, электростатические сепараторы ионов, полевые ионизационные генераторы, источники с термоионной эмиссией, источники ионов со сверхвысокочастотным разрядом, рециркуляционные или статические ускорители, динамические линейные ускорители, ускорители Ван-де-Граафа и изогнутые тандемные ускорители. Такие устройства раскрыты, например, в предварительной заявке США с серийным № 61/073665, полное содержание которой включено в настоящее описание посредством ссылки.

Электронный пучок.

В некоторых вариантах осуществления в качестве источника радиационного излучения используют пучок электронов. Пучок электронов имеет преимущество высоких уровней доз (например, 1, 5 или даже 10 Мрад/с) высокой производительности, меньшей защитной изоляции и меньшего количества изолирующего оборудования. Электронные пучки также могут иметь электрическую эффективность вплоть до 80%, обеспечивая низкоэнергетическое использование, что может приводить к низкой стоимости процесса и низкому выделению парниковых газов, соответствующим низкому количеству затраченной энергии. Электроны также могут быть более эффективными в отношении обеспечения разделения цепей.

Кроме того, электроны, имеющие энергию 4-10 МэВ, могут иметь глубину проникновения от 5 до 30 мм или более, например 40 мм. В материалах с низкой объемной плотностью, таких как многие из материалов, описанных в настоящем документе, например в материалах, имеющих объемную плотность приблизительно менее чем 0,5 г/см^3, электроны, имеющие энергию в диапазоне 4-10 МэВ, могут проникать на 4-8 дюймов (10-20 см) или даже более.

Электронные пучки можно генерировать, например, с помощью электростатических генераторов, каскадных генераторов, трансформаторных генераторов, низкоэнергетических ускорителей со сканирующей системой, низкоэнергетических ускорителей с линейным катодом, линейных ускорителей и импульсных ускорителей. Электроны могут быть пригодны в качестве источника ионизирующего излучения, например, для относительно тонких стоп материалов, например, приблизительно менее чем 0,5 дюйма (1,27 см), например менее чем 0,4 дюйма (1,02 см), 0,3 дюйма (0,76 см), 0,2 дюйма (0,51 см) или менее чем 0,1 дюйма (0,25 см). В некоторых вариантах осуществления энергия каждого электрона в электронном пучке составляет приблизительно от 0,3 до приблизительно 2,0 МэВ (мегаэлектронвольт), например приблизительно от 0,5 до приблизительно 1,5 МэВ или приблизительно от 0,7 до приблизительно 1,25 МэВ.

На фиг. 11 представлена принципиальная технологическая схема 3000, которая включает различные стадии в последовательности предварительной обработки сырья пучком электронов. На первой стадии 3010 сухое сырье подается из источника исходного материала. Как рассмотрено выше, сухое сырье из источника исходного материала может быть предварительно переработано перед доставкой к устройствам для облучения пучком электронов. Например, если сырье получено из растительных источников, определенные части растительного материала могут быть удалены перед сбором растительного материала и/или перед доставкой растительного материала с помощью устройства для транспортировки сырья. Альтернативно или дополнительно, как отражено на необязательной стадии 3020, сырье биомассы можно подвергать механической переработке (например, для уменьшения средней длины волокон в сырье) перед доставкой к устройствам для облучения пучком электронов.

На стадии 3030 сухое сырье перемещается в устройство для транспортировки сырья (например, на конвейерную ленту) и распределяется по поперечной длине устройства для транспортировки сырья приблизительно равномерно по объему. Это можно осуществлять, например, вручную или путем индукции локализованного вибрационного движения в некоторой точке устройства для транспортировки сырья перед переработкой путем облучения пучком электронов.

В некоторых вариантах осуществления смесительная система подает химический реагент 3045 в сырье в необязательном процессе 3040, в котором образуется суспензия. Объединение воды с переработанным сырьем на стадии смешивания 3040 приводит к водной суспензии сырья, которую можно транспортировать, например, через систему труб, а не с использованием, например, конвейерной ленты. Следующая стадия 3050 представляет собой цикл, который охватывает воздействие на сырье (в сухой форме или в форме суспензии) облучения пучком электронов из одного или нескольких (например, N) устройств для облучения пучком электронов. Суспензия сырья продвигается через каждый из N "потоков" электронных пучков на стадии 3052. Движение через потоки или между ними может происходить с постоянной скоростью или во время прохождения сквозь каждый поток может быть пауза, с последующим быстрым перемещением к следующему потоку. На стадии 3053 небольшая часть суспензии сырья подвергается воздействию каждого потока в течение некоторого заданного времени воздействия.

Устройства для облучения пучком электронов могут быть коммерчески приобретены от Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Бельгия или the Titan Corporation, Сан-Диего, CA. Конкретная энергия электронов может составлять 1, 2, 4,5, 7,5 или 10 МэВ. Конкретная мощность устройства для облучения пучком электронов может составлять 1, 5, 10, 20, 50, 100, 250 или 500 кВт. Эффективность деполимеризации суспензии сырья зависит от используемой энергии электронов и применяемой дозы, в то время как время воздействия зависит от мощности и дозы. Конкретные дозы могут иметь значения 1, 5, 10, 20, 50, 100 или 200 кГр.

При выборе оптимальных характеристик мощности устройства для облучения пучком электронов учитываются затраты на работу, капитальные затраты, амортизационные затраты и зона размещения устройства. При выборе оптимальных уровней экспозиционной дозы облучения пучком электронов учитываются расход энергии и вопросы экологии, безопасности и здоровья (ESH). Как правило, генераторы содержат в хранилищах, например, из свинца или бетона. При выборе оптимальной энергии электронов учитывают расход энергии; в данном случае более низкая энергия электронов может быть преимущественной с точки зрения способствования деполимеризации какой-либо суспензии сырья (см., например, Bouchard, et al., Cellulose (2006), 13:601-610).

Для обеспечения более эффективного процесса деполимеризации, может быть преимущественным проведение облучения электронным пучком с двойным прохождением. Например, устройство для транспортировки сырья может направлять сырье (в сухой форме или в форме суспензии) вниз и в обратном направлении относительно его первоначального направления транспортировки. Системы с двойным прохождением могут обеспечить переработку более густых суспензий сырья и могут обеспечить более однородную деполимеризацию сквозь толщину суспензии сырья.

Устройство для облучения пучком электронов может генерировать либо фиксированный луч, либо сканирующий луч. Преимущественным может быть сканирующий луч с большой длиной развертки сканирования и высокими скоростями сканирования, поскольку это может эффективно заменить большую ширину фиксированного луча. Кроме того, доступна длина развертки 0,5, 1, 2 м или более.

После транспортировки части суспензии сырья через N устройств для облучения пучком электронов в некоторых вариантах осуществления может быть необходимым, как на стадии 3060, механическое разделение жидких и твердых компонентов суспензии сырья. В этих вариантах осуществления из жидкой части суспензии сырья отфильтровываются остаточные твердые частицы и возвращаются на стадию приготовления суспензии 3040. Затем твердая часть суспензии сырья перемещается на следующую стадию переработки 3070 с помощью устройства для транспортировки сырья. В других вариантах осуществления для дальнейшей переработки сырье поддерживается в форме суспензии.

Пучки тяжелых ионных частиц.

Для облучения углеводов или материалов, которые включают углеводы, например целлюлозных материалов, лигноцеллюлозных материалов, крахмальных материалов или смесей любых из этих и других материалов, описанных в настоящем документе, можно использовать частицы тяжелее электронов. Например, можно использовать протоны, группу ядер гелия, ионы аргона, ионы кремния, ионы неона, ионы углерода, ионы фосфора, ионы кислорода или ионы азота. В некоторых вариантах осуществления частицы тяжелее электронов могут индуцировать более высокие уровни разделения цепей. В некоторых случаях положительно заряженные частицы могут индуцировать более высокие уровни разделения цепей, чем отрицательно заряженные частицы, благодаря их кислотности.

Пучки более тяжелых пучков можно генерировать, например, с использованием линейных ускорителей или циклотронов. В некоторых вариантах осуществления энергия каждой частицы в пучке составляет приблизительно от 1,0 до приблизительно 6000 МэВ/атомная единица, например приблизительно от 3 до приблизительно 4800 МэВ/атомная единица или приблизительно от 10 до приблизительно 1000 МэВ/атомная единица.

Электромагнитное излучение.

В вариантах осуществления, в которых облучение проводят с помощью электромагнитного излучения, электромагнитное излучение может иметь, например, энергию на фотон (в электрон-вольтах) более 10^2 эВ, например, более 10^3, 10^4, 10^5, 10^6 или даже более 10^7 эВ. В некоторых вариантах осуществления электромагнитное излучение имеет энергию на фотон от 10^4 до 10^7, например от 10^5 до 10^6 эВ. Электромагнитное излучение может иметь частоту, например, более 10^{16}, более 10^{17}, 10^{18}, 10^{19}, 10^{20} или даже более 10^{21} Гц. В некоторых вариантах осуществления электромагнитное излучение имеет частоту от 10^{18} до 10^{22} Гц, например от 10^{19} до 10^{21} Гц.

Дозы.

В некоторых вариантах осуществления облучение (с любым источником радиационного излучения или комбинацией источников) проводят до тех пор, пока материал не получит дозу по меньшей мере 0,05 Мрад, например по меньшей мере 0,1, 0,25, 1,0, 2,5, 5,0 или 10,0 Мрад. В некоторых вариантах осуществления облучение проводят до тех пор, пока материал не получит дозу по меньшей мере от 1,0 до 6,0 Мрад, например от 1,5 до 4,0 Мрад. В других вариантах осуществления облучение проводят при дозе приблизительно от 0,1 до приблизительно 10 Мрад, например приблизительно от 0,25 до приблизительно 9 Мрад, приблизительно от 0,5 до приблизительно 7,5 Мрад или приблизительно от 0,75 до приблизительно 5 Мрад.

В некоторых вариантах осуществления облучение проводят при уровне дозы от 5,0 до 1500,0 крад/ч, например от 10,0 до 750,0 крад/ч или от 50,0 до 350,0 крад/ч.

В некоторых вариантах осуществления используют два или более источника радиационного излучения, таких как два или более источника ионизирующего излучения. Например, образцы можно обрабатывать в любом порядке пучком электронов и затем гамма-излучением и УФ-излучением, имеющим длину волны приблизительно от 100 до приблизительно 280 нм. В некоторых вариантах осуществления образцы обрабатывают тремя источниками ионизирующего излучения, такими как пучок электронов, гамма-излучение и энергетическое УФ-излучение.

В одном примере в качестве сырья можно использовать картонные коробки для сока объемом полгалона (1,9 л), изготовленные из белого крафт-картона, имеющего объемную плотность 20 фунт/фут^3 (0,32 г/см^3). Картон можно складывать до плоского состояния и затем подавать в последовательность из трех систем устройство для измельчения-устройство для дробления, расположенных последовательно, где продукт первого устройства для дробления подается в качестве входящего материала во второе устройство для измельчения и продукт второго устройства для дробления подается в качестве входящего материала в третье устройство для измельчения. Волокнистый материал, полученный в системе устройство для измельчения-устройство для дробления, можно обрызгивать водой и перерабатывать с помощью пресса для гранулирования, работающего при комнатной температуре. Уплотненные гранулы можно помещать в стеклянную ампулу, из которой откачивают воздух при высоком вакууме, и затем вновь заполнять газообразным аргоном. Ампулу запаивают в атмосфере аргона. Альтернативно, в другом примере ампулу запаивают в атмосфере воздуха. Гранулы в ампуле облучают гамма-излучением в течение

приблизительно 3 ч при уровне дозы приблизительно 1 Мрад/ч с получением облученного материала, в котором целлюлоза имеет более низкую молекулярную массу, чем исходный материал.

Добавки для усиления снижения молекулярной массы в процессе облучения.

В некоторых вариантах осуществления перед облучением к биомассе можно добавлять различные материалы, например твердые вещества или жидкости, для усиления снижения молекулярной массы. В случаях, когда используется жидкость, жидкость может контактировать с наружными поверхностями биомассы и/или жидкость может находиться во внутренних частях биомассы, например, жидкость может быть влита в биомассу.

Например, материал может представлять собой нейтральное слабое основание, такое как аланин, аммиак, смесь аммиак/вода, например 25 мас.% аммиака в воде, вода, метиламин, диметиламин, триметиламин, пиридин или анионное основание, такое как соль уксусной кислоты (например, ацетат натрия), карбонат натрия, бикарбонат натрия или соль иона сероводородной кислоты (например, гидросульфид натрия).

Альтернативно, материал может представлять собой нейтральную слабую кислоту, такую как муравьиная кислота, уксусная кислота, трихлоруксусная кислота, вода, гидросульфид, или катионную кислоту, такую как соль аммония.

Гашение и контролируемая функционализация биомассы.

После обработки одним или несколькими типами ионизирующего излучения, такими как фотонное излучение (например, рентгеновские лучи и гамма-лучи), облучение пучком электронов или частицами тяжелее электронов, которые положительно или отрицательно заряжены (например, протоны или ионы углерода), любые из углеводсодержащих материалов или смесей, описанных в настоящем документе, становятся ионизированными, т.е. они включают радикалы на уровнях, которые поддаются детекции с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса. Современный предел детекции радикалов составляет приблизительно 10^{14} спинов при комнатной температуре. После ионизации любой материал биомассы, который является ионизированным, можно гасить для снижения уровня радикалов в ионизированной биомассе, например, так чтобы радикалы более не поддавались детекции с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса. Например, радикалы можно гасить, применяя достаточное давление на биомассу и/или используя текучую среду, контактирующую с ионизированной биомассой, такую как газ или жидкость, которая реагирует (гасит) с радикалами. Применение газа или жидкости, чтобы, по меньшей мере, способствовать гашению радикалов, можно использовать для функционализации ионизированной биомассы желаемым количеством и типом функциональных групп, таких как группы карбоновых кислот, енольные группы, альдегидные группы, нитрогруппы, нитрильные группы, аминогруппы, алкиламиногруппы, алкильные группы, хлоралкильные группы или хлорфторалкильные группы. В некоторых случаях такое гашение может повысить стабильность некоторых из ионизированных материалов биомассы. Например, гашение может повысить устойчивость биомассы к окислению. Функционализация путем гашения также может повысить растворимость любой биомассы, описанной в настоящем документе, может повысить ее термическую стабильность и может повысить утилизацию материала различными микроорганизмами. Например, функциональные группы, сообщаемые материалу биомассы гашением, могут действовать в качестве рецепторных участков для связывания микроорганизмами, например, для усиления гидролиза целлюлозы различными микроорганизмами.

На фиг. 11А проиллюстрировано изменение молекулярной и/или надмолекулярной структуры сырья биомассы путем предварительной обработки сырья биомассы ионизирующим излучением, таким как электроны или ионы с энергией, достаточной для ионизации сырья, для обеспечения первого уровня радикалов. Как показано на фиг. 11А, если ионизированная биомасса остается в атмосфере, она окисляется, например, до такой степени, что образуются группы карбоновых кислот путем реакции с атмосферным кислородом. В некоторых случаях для некоторых материалов такое окисление является желательным, поскольку оно может способствовать дальнейшему снижению молекулярной массы углеводсодержащей биомассы, и окислительные группы, например группы карбоновых кислот, в некоторых случаях могут быть полезными для растворимости и утилизации микроорганизмом. Однако, поскольку радикалы могут "жить" в течение некоторого времени после облучения, например более 1, 5, 30 суток, 3, 6 месяцев или даже более 1 года, свойства материала могут продолжать меняться с течением времени, что в некоторых случаях может быть нежелательным. Детекция радикалов в облученных образцах с помощью спектроскопии электронно-спинового резонанса и время жизни радикалов в таких образцах рассмотрены у Bartolotta et al., в Physics in Medicine and Biology, 46 (2001), 461-471 и Bartolotta et al., Radiation Protection Dosimetry, vol. 84, Nos. 1-4, p. 293-296 (1999). Как представлено на фиг. 11А, ионизированную биомассу можно гасить для функционализации и/или стабилизации ионизированной биомассы. В любой момент времени, например, когда материал является "живым", "частично живым" или полностью погашенным, предварительно обработанную биомассу можно преобразовывать в продукт, например топливо, продукт питания или композиционный материал.

В некоторых вариантах осуществления гашение включает применение давления к биомассе, например, путем механической деформации биомассы, например прямым механическим сжатием биомассы в одном, двух или трех измерениях, или применяя давление к текучей среде, в которую биомасса погруже-

на, например изостатическое прессование. В таких случаях деформация материала сама по себе дает радикалы, которые часто захватываются в кристаллические домены, достаточно близко для того, чтобы радикалы могли рекомбинировать или реагировать с другой группой. В некоторых случаях давление применяют вместе с применением нагревания, такого как количество тепла, достаточное для повышения температуры биомассы до уровня выше температуры плавления или до температуры размягчения компонента биомассы, такого как лигнин, целлюлоза или гемицеллюлоза. Нагревание может увеличить подвижность молекул в полимерном материале, что может способствовать гашению радикалов. Когда для гашения используют давление, давление может превышать 1000 фунт/кв.дюйм (6,9 МПа), например превышать приблизительно 1250 фунт/кв.дюйм (8,6 МПа), 1450 фунт/кв.дюйм (10 МПа), 3625 фунт/кв.дюйм (25,2 МПа), 5075 фунт/кв.дюйм (35 МПа), 7250 фунт/кв.дюйм (50 МПа), 10000 фунт/кв.дюйм (69 МПа) или даже более 15000 фунт/кв.дюйм (103,4 МПа).

В некоторых вариантах осуществления гашение включает контактирование биомассы с текучей средой, такой как жидкость или газ, например газ, способный реагировать с радикалами, такой как ацетилен или смесь ацетилена в азоте, этилен, хлорированные этилены или хлорфторэтилены, пропилен или смеси этих газов. В других конкретных вариантах осуществления гашение включает контактирование биомассы с жидкостью, например с жидкостью, растворимой в биомассе или по меньшей мере способной проникать в биомассу и реагировать с радикалами, такой как диен, такой как 1,5-циклооктадиен. В некоторых конкретных вариантах осуществления гашение включает контактирование биомассы с антиоксидантом, таким как витамин Е. Если желательно, сырье биомассы может включать антиоксидант, диспергированный в нем, и гашение может происходить благодаря контактированию антиоксиданта, диспергированного в сырье биомассы, с радикалами.

Возможны другие способы гашения. Например, для гашения любого ионизированного материала, описанного в настоящем документе, можно использовать любой способ гашения радикалов в полимерных материалах, описанный у Muratoglu et al., публикация патентной заявки США № 2008/0067724 и Muratoglu et al., патент США 7166650. Более того, для гашения любого ионизированного материала биомассы можно использовать любой агент для гашения (описанный в качестве "сенсибилизирующего агента" в указанных выше описаниях Muratoglu) и/или любой антиоксидант, описанный в любой из ссылок Muratoglu.

Функционализацию можно усилить с использованием тяжелых заряженных ионов, таких как любые из более тяжелых ионов, описанных в настоящем документе. Например, если желательно усилить окисление, для облучения можно использовать заряженные ионы кислорода. Если являются желательными функциональные группы азота, можно использовать ионы азота или анионы, которые включают азот. Аналогично, если являются желательными группы серы или фосфора, при облучении можно использовать ионы серы или фосфора.

В некоторых вариантах осуществления после гашения любой из гашеных ионизированных материалов, описанных в настоящем документе, можно далее обрабатывать одним или несколькими из радиационного облучения, такого как ионизирующее или неионизирующее излучение, обработки ультразвуком, пиролиза и окисления для дополнительного изменения молекулярной и/или надмолекулярной структуры.

Облучение пучком частиц в текучих средах.

В некоторых случаях целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы можно подвергать облучению пучком частиц в присутствии одной или нескольких дополнительных текучих сред (например, газов и/или жидкостей). Воздействие на материал пучка частиц в присутствии одной или нескольких дополнительных текучих сред может повысить эффективность обработки.

В некоторых вариантах осуществления материал подвергается облучению пучком частиц в присутствии текучей среды, такой как воздух. Частицы, ускоренные в одном или нескольких типах ускорителей, описанных в настоящем документе (или в ускорителе другого типа), выходят из ускорителя через выходное отверстие (например, тонкую мембрану, такую как металлическая фольга), проходят через объем пространства, занимаемого текучей средой, и затем падают на материал. В дополнение к прямой обработке материала, некоторые из частиц образуют дополнительные химические частицы путем взаимодействия с частицами текучей среды (например, ионы и/или радикалы, генерируемые различными составляющими воздуха, такими как озон и оксиды азота). Эти образовавшиеся химические частицы также могут реагировать с материалом и могут действовать в качестве инициаторов различных реакций разрушения химических связей в материале. Например, любой образовавшийся окислитель может окислять материал, что может приводить к уменьшению молекулярной массы.

В определенных вариантах осуществления на путь пучка частиц до попадания пучка на материал можно селективно подавать дополнительные текучие среды. Как рассмотрено выше, реакции между частицами пучка и частицами поданных текучих сред могут образовывать дополнительные химические частицы, которые реагируют с материалом и могут способствовать функционализации материала, и/или в ином случае селективно изменять определенные свойства материала. Одну или несколько дополнительных текучих сред можно направлять на путь пучка, например, из подводящей трубы. Направление и скорость потока текучей среды(сред), которую подают, можно выбирать в соответствии с желаемой мощно-

стью и/или направлением облучения для контроля эффективности обработки в целом, включая как эффекты, которые являются следствием обработки частицами, так и эффекты, которые являются следствием взаимодействия динамически образовавшихся частиц из поданной текучей среды с материалом. В дополнение к воздуху, иллюстративные текучие среды, которые можно подавать в пучок ионов, включают кислород, азот, один или несколько благородных газов, один или несколько галогенов и водород.

Облучение материалов биомассы с низкой объемной плотностью и охлаждение облученной биомассы.

В процессе обработки материалов биомассы ионизирующим излучением, особенно при высоких уровнях доз, таких как уровни более 0,15 Мрад/с, например 0,25, 0,35, 0,5, 0,75 или даже более 1 Мрад/с, материалы биомассы могут сохранять значительные количества тепла, так что температура материалов биомассы повышается. В то время как в некоторых вариантах осуществления повышенные температуры могут быть преимущественными, например, когда является желаемой более высокая скорость реакции, является преимущественным контроль нагревания биомассы для сохранения контроля над химическими реакциями, инициируемыми ионизирующим излучением, такими как поперечное сшивание, разделение цепей и/или привитая сополимеризация, например, для сохранения управления процессом. Материалы с низкой объемной плотностью, такие как материалы, имеющие объемную плотность приблизительно менее чем 0,4 г/см^3, например приблизительно менее чем 0,35, 0,25 или приблизительно менее чем 0,15 г/см^3, особенно при комбинировании с материалами, которые имеют тонкие поперечные срезы, такими как волокна, имеющие небольшие поперечные измерения, как правило, легче охладить. Кроме того, фотоны и частицы, главным образом, могут проникать глубже в материалы, имеющие относительно низкую объемную плотность, или через них, что может обеспечить переработку более крупных объемов материалов при более высоких скоростях и может обеспечить применение фотонов и частиц, имеющих более низкую энергию, например 0,25, 0,5, 0,75 или 1,0 МэВ, что может снизить требования к экранированию для безопасности. Многие из материалов биомассы, описанных в настоящем документе, можно перерабатывать в одной или нескольких из систем, представленных на фиг. 11B-11E, которые описаны ниже. Представленные системы допускают применение к материалу биомассы с низкой объемной плотностью одного или нескольких типов ионизирующего излучения, таких как релятивистские электроны или электроны в комбинации с рентгеновскими лучами, при высоких уровнях доз, например при уровне более 1,0, 1,5, 2,5 или даже более 5,0 Мрад/с, и затем дают возможность охлаждения биомассы перед применением радиационного облучения во второй, третий, четвертый, пятый, шестой, седьмой, восьмой, девятый или даже десятый раз.

Например, в одном способе изменения молекулярной и/или надмолекулярной структуры сырья биомассы биомассу предварительно обрабатывают при первой температуре ионизирующим излучением, таким как фотоны, электроны или ионы (например, однозарядные или многозарядные катионы или анионы), в течение достаточного времени и/или при достаточной дозе для повышения температуры сырья биомассы до второй температуры, превышающей первую температуру. Затем предварительно обработанную биомассу охлаждают до третьей температуры ниже второй температуры. Наконец, если желательно, охлажденную биомассу можно обрабатывать один или несколько раз радиационным излучением, например ионизирующим излучением. Если желательно, после и/или в процессе каждой обработки радиационным облучением биомассу можно охлаждать.

Сырье биомассы можно физически подготавливать, как рассмотрено выше, например, путем уменьшения одного или нескольких размеров отдельных фрагментов сырья биомассы, так чтобы сырье могло более эффективно перерабатываться, например, легче охлаждаться и/или быть более проницаемым для ионизирующего излучения.

В некоторых вариантах осуществления ионизирующее излучение применяют в общей дозе менее 25 или менее 10 Мрад, например менее 5 или менее 2,5 Мрад, и со скоростью более 0,25 Мрад/с, например более 0,5, 0,75 или более 1,0 Мрад/с, перед охлаждением биомассы.

Предварительную обработку сырья биомассы ионизирующим излучением можно проводить по мере пневматической транспортировки сырья биомассы в текучую среду, такую как газ, например азот или воздух. Для облегчения уменьшения молекулярной массы и/или функционализации материалов газ можно насыщать любым вызывающим набухание средством, описанным в настоящем описании, и/или водяным паром. Например, можно использовать кислотный водяной пар. Для облегчения уменьшения молекулярной массы воду можно подкислять органической кислотой, такой как муравьиная или уксусная кислота, или минеральной кислотой, такой как серная или хлористо-водородная кислота.

Предварительную обработку сырья биомассы ионизирующим излучением можно проводить по мере попадания сырья биомассы под действие силы тяжести. Этот процесс может эффективно уменьшать объемную плотность сырья биомассы по мере его переработки, и он может способствовать охлаждению сырья. Например, биомассу можно транспортировать из первой ленты транспортера на первой высоте над уровнем земли, и затем она может попадать на вторую ленту на втором уровне над уровнем земли, более низком, чем первый уровень. Например, в некоторых вариантах осуществления задний край первой ленты и передний край второй ленты образуют зазор. Преимущественно ионизирующее излучение, такое как пучок электронов, протонов или других ионов, можно применять в области зазора для предот-

вращения повреждения системы для транспортировки биомассы.

Охлаждение биомассы может включать контактирование биомассы с текучей средой, такой как газ, при температуре ниже первой или второй температуры, такой как газообразный газ приблизительно при от 77 К (-196°С). Можно использовать даже воду, такую как вода при температуре ниже номинальной комнатной температуры (например, 25°С).

Часто преимущественно, чтобы сырье биомассы имело внутренние волокна и перед облучением ионизирующим излучением сырье биомассы было раздроблено до такой степени, чтобы его внутренние волокна были, по существу, обнажены. Это дробление может обеспечить материал с низкой объемной плотностью, имеющий небольшие поперечные размеры, что может способствовать снижению молекулярной массы и/или функционализации биомассы. Например, в некоторых вариантах осуществления биомасса представляет собой или включает отдельные волокна и/или частицы, имеющие максимальный размер приблизительно не более чем 0,5 мм, например приблизительно не более чем 0,25 мм, приблизительно не более чем 0,1 мм или приблизительно не более чем 0,05 мм.

В некоторых вариантах осуществления сырье биомассы, к которому применяют ионизирующее излучение, имеет объемную плотность приблизительно менее чем 0,35 г/см^3, например приблизительно менее чем 0,3, 0,25, 0,20 или приблизительно менее чем 0,15 г/см^3, в процессе применения ионизирующего излучения. В таких вариантах осуществления сырье биомассы можно охлаждать, и затем к охлажденной биомассе можно применять ионизирующее излучение. В некоторых преимущественных вариантах осуществления сырье биомассы представляет собой или включает отдельные волокна и/или частицы, имеющие максимальный размер приблизительно не более чем 0,5 мм, например приблизительно не более чем 0,25 мм, приблизительно не более чем 0,1 мм, приблизительно не более чем 0,05 мм или приблизительно не более чем 0,025 мм.

На фиг. 11В и 11С представлены получение, обработка, транспортировка волокнистого материала и устройство для облучения 1170 (экранирование не проиллюстрировано на фигурах). В процессе работы лист бумаги 1173, например фрагменты отбеленного листа крафт-бумаги, подается с валика 1172 и доставляется в устройство 1174, такое как резальная машина с вращающимся ножом. Лист 1173 преобразуется в волокнистый материал 1112 и доставляется в зону для загрузки волокон 1180 с помощью конвейера 1178. Если желательно, волокна волокнистого материала можно разделять, например просеиванием, на фракции, имеющие различные соотношения L/D. В некоторых вариантах осуществления волокнистый материал 1112, как правило, с низкой объемной плотностью и преимущественно тонким поперечным срезом непрерывно доставляется в зону 1180; в других вариантах осуществления волокнистый материал доставляется партиями. Вентилятор 1182 в петле 1184 расположен рядом с зоной загрузки волокна 1180, и он способен перемещать текучую среду, например воздух, со скоростью и в объеме, достаточных для пневматической циркуляции волокнистого материала 1112 в направлении, указанном стрелкой 1188, через петлю 1184.

В некоторых вариантах осуществления скорость воздуха, проходящего в петле, достаточна для гомогенного диспергирования и транспортировки волокнистого материала по всей петле 1184. В некоторых вариантах осуществления скорость потока превышает 2500 футов/мин (760 м/мин), например 5000 футов/мин (1520 м/мин), 6000 футов/мин (1800 м/мин) или более, например 7500 футов/мин (2300 м/мин) или 8500 футов/мин (2600 м/мин).

Загруженный волокнистый материал 1112, проходящий через петлю, проходит зону внесения 1190, которая образует часть петли 1184. Здесь вносятся любые желаемые добавки, описанные в настоящем документе, такие как жидкость, такая как вода, которые могут быть подкисляющими или защелачивающими. В процессе работы в зоне внесения 1190 добавка, такая как жидкий раствор 1196, вносится в циркулирующий волокнистый материал через насадки 1198, 1199 и 11100. При внесении жидкости насадки образуют распыляемый спрей или аэрозоль, который воздействует на волокна по мере прохождения волокон вблизи насадок. Клапан 11102 контролирует поток жидкости к соответствующим насадкам 1198, 1199 и 11100. После внесения желаемого количества добавки клапан 11102 закрывается.

В некоторых вариантах осуществления зона внесения 1190 имеет длину 2 фута (0,6 м) или более, например 125 футов (38 м), 150 футов (46 м), 250 футов (76 м) или более, например 500 футов (152 м). Более длинные зоны внесения обеспечивают внесение жидкости в течение более длительного периода времени в процессе прохождения волокнистого материала через зону внесения 1190. В некоторых вариантах осуществления насадки расположены на расстоянии, например, приблизительно от 3 до приблизительно 4 футов (0,9-1,2 м) по длине петли 1184.

По мере прохождения волокнистого материала в петле 1184 и через облучающую часть 11107 петли, которая включает рупор 11109 для доставки ионизирующего излучения, волокнистый материал облучается ионизирующим излучением (экранирование не представлено).

По мере продвижения облученного волокнистого материала по петле 1184, он охлаждается под действием газов, таких как воздух, циркулирующих в петле при высоких скоростях. Материал окружается реактивными газами, такими как озон и/или оксиды азота, которые продуцируются под воздействием ионизирующего излучения на циркулирующие газы, такие как воздух. После прохождения через облу-

чающую часть 11107 в петлю 1184 можно инъецировать охлаждающую текучую среду, такую как жидкость (например, вода), или газ, такой как азот при 77 К, чтобы способствовать охлаждению волокнистого материала. Если желательно, этот процесс можно повторять более одного раза, например 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 раз или более, например 15 раз, для доставки в волокнистый материал желаемой дозы. В то время как длинная ось рупора, как показано, расположена вдоль направления потока, в некоторых вариантах осуществления длинная ось рупора расположена поперечно направлению потока. В некоторых вариантах осуществления в качестве основного источника ионизирующего излучения используют пучок электронов и в качестве второстепенного источника ионизирующего излучения используют рентгеновские лучи. Рентгеновские лучи можно генерировать, имея металлическую мишень, такую как танталовая мишень 11111, на внутренней стороне петли 1184, так что, когда электроны достигают мишени, происходит испускание рентгеновских лучей.

После доставки желаемой дозы к волокнистому материалу волокнистый материал можно удалять из петли 1184 через сепаратор 11112, который селективно соединен с петлей 1184 секционным 11114 и запорным 11116 клапанами. Когда клапан 11116 открывается, другой клапан также открывается, позволяя воздуху проникнуть в петлю 1184, заменяя воздух, выходящий через сепаратор 11112.

На фиг. 11D представлено устройство для облучения волокнистого материала 11121 в псевдоожиженном слое с экранированием. Волокнистый материал в текучей среде, такой как газ, такой как сжатый воздух, доставляется в экранированную защитную оболочку 11123 через трубопровод 11125 и в экранированную часть с псевдоожиженным слоем 11127. Встречные потоки 11131 текучей среды, такой как газ, и поперечные потоки 11133 текучей среды, такой как газ, который может быть таким же, как и газ, доставляемый во встречном направлении, или отличающимися от них, объединяются, вызывая турбулентность в части слоя. Ионизирующее излучение применяется в части псевдоожиженного слоя по мере транспортировки волокнистого материала через часть слоя. Например, как показано, можно использовать три пучка электронов из трех устройств Rhodotron® 11135, 11136 и 11137. Преимущественно каждый пучок может проникать в псевдоожиженный слой на различную глубину и/или каждый пучок может испускать электроны с различной энергией, такой как 1, 3 и 5 МэВ. По мере прохождения облученного волокнистого материала через систему он охлаждается под действием газов, таких как воздух, циркулирующих в системе при высоких скоростях, и окружается реактивными газами, такими как озон и/или оксиды азота, которые образуются под воздействием ионизирующего излучения на циркулирующие газы, такие как воздух. Если желательно, процесс можно повторять желаемое количество раз до тех пор, пока волокнистый материал не получит желаемую дозу. Хотя псевдоожиженный слой проиллюстрирован так, что его длинная ось расположена горизонтально относительно земли, в других вариантах осуществления длинная ось перпендикулярна земле, так что волокнистый материал попадает под действие силы тяжести.

На фиг. 11E представлен другой способ транспортировки волокнистого материала и устройство для облучения 11140 без экранирования. Волокнистый материал 11144 доставляется из корзины 11142 в первый конвейер 11150 на первом уровне над землей, и затем материал переносится на второй конвейер 11152 на более низкой высоте, чем первый конвейер. Задний край 11160 первого конвейера и передний край 11161 второго конвейера 11152 определяют зазор с расстоянием S. Например, расстояние S может составлять от 4 дюймов (0,1 м) до приблизительно 24 дюймов (0,6 м). Материал 11144 имеет достаточный момент для свободного падения под действием силы тяжести и затем для попадания на второй конвейер 11152 без падения в зазор. В процессе свободного падения к материалу применяется ионизирующее излучение. Это расположение может быть преимущественным в том, что ионизирующее излучение с меньшей вероятностью повредит систему транспортировки, поскольку система транспортировки не прямо контактирует с радиационным облучением.

После прохождения материала через облучающую часть к материалу может применяться охлаждающая текучая среда, такая как жидкость (например, вода), или газ, такой как жидкий азот, при 77 К, чтобы способствовать охлаждению волокнистого материала. Если желательно, этот процесс можно повторять более одного раза, например 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 раз или более, например 15 раз, для доставки желаемой дозы к волокнистому материалу. Хотя, как показано, длинная ось рупора является поперечной направлению потока материала, возможны другие расположения пучков. В некоторых вариантах осуществления в качестве основного источника ионизирующего излучения используют пучок электронов и в качестве второстепенного источника ионизирующего излучения используют рентгеновские лучи. Рентгеновские лучи можно генерировать, имея металлическую мишень, такую как танталовая мишень, на внутренней стороне петли, так что, когда электроны достигают мишени, происходит испускание рентгеновских лучей.

Обработка ультразвуком и другие способы разрушения биомассы.

Для переработки исходного сырья из широкого множества различных источников, чтобы экстрагировать из сырья полезные вещества и обеспечить частично разрушенный органический материал, который выполняет функцию входящего потока, для дальнейших стадий и/или последовательностей переработки можно использовать одну или несколько серий обработок ультразвуком. Обработка ультразвуком может уменьшить молекулярную массу и/или кристалличность сырья, такого как один или несколько из

любых материалов биомассы, описанных в настоящем документе, например один или несколько источников углеводов, таких как целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы или крахмальные материалы.

Вновь ссылаясь на фиг. 8, в одном способе первый материал 2, который включает целлюлозу, имеющую первую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N1}$), диспергируют в среде, такой как вода, и обрабатывают ультразвуком или иным образом подвергают кавитации с получением второго материала 3, который включает целлюлозу, имеющую вторую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N2}$) ниже, чем первая среднечисленная молекулярная масса. Второй материал (или в определенных вариантах осуществления первый и второй материалы) можно смешивать с микроорганизмом (например, бактерией или дрожжами), который может утилизировать второй и/или первый материал, продуцируя топливо 5, которое включает водород, спирт, органическую кислоту, углеводород или любые их смеси.

Поскольку второй материал 3 содержит целлюлозу, имеющую сниженную молекулярную массу относительно первого материала и в некоторых случаях также сниженную кристалличность, второй материал, как правило, является более диспергируемым, набухающим и/или растворимым в растворе, содержащем микроорганизм, например более 10^{6} микроорганизмов/мл. Эти свойства делают второй материал 3 более подверженным химическому, ферментативному и/или микробному воздействию относительно первого материала 2, что может в значительной степени повысить скорость продукции и/или уровень продукции желаемого продукта, например этанола. Обработка ультразвуком также может стерилизовать материалы, но ее не следует применять, пока микроорганизмы предположительно являются живыми.

В некоторых вариантах осуществления вторая среднечисленная молекулярная масса ($^{T}M_{N2}$) является более низкой, чем первая среднечисленная молекулярная масса ($^{T}M_{N1}$) приблизительно более чем на 10%, например 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 или даже приблизительно более чем на 75%.

В некоторых случаях второй материал содержит целлюлозу, обладающую кристалличностью ($^{T}C_{2}$), которая является более низкой, чем кристалличность ($^{T}C_{1}$) целлюлозы первого материала. Например, ($^{T}C_{2}$) может быть более низкой, чем ($^{T}C_{1}$), приблизительно более чем на 10%, например 15, 20, 25, 30, 35, 40 или даже приблизительно более чем на 50%.

В некоторых вариантах осуществления исходный индекс кристалличности (перед обработкой ультразвуком) составляет приблизительно от 40 до приблизительно 87,5%, например приблизительно от 50 до приблизительно 75% или приблизительно от 60 до приблизительно 70%, и индекс кристалличности после облучения составляет приблизительно от 10 до приблизительно 50%, например приблизительно от 15 до приблизительно 45% или приблизительно от 20 до приблизительно 40%. Однако в определенных вариантах осуществления, например, после экстенсивного облучения индекс кристалличности может составлять менее чем 5%. В некоторых вариантах осуществления материал после облучения является, по существу, аморфным.

В некоторых вариантах осуществления исходная среднечисленная молекулярная масса (перед обработкой ультразвуком) составляет приблизительно от 200000 до приблизительно 3200000, например приблизительно от 250000 до приблизительно 1000000 или приблизительно от 250000 до приблизительно 700000, и среднечисленная молекулярная масса после облучения составляет приблизительно от 50000 до приблизительно 200000, например приблизительно от 60000 до приблизительно 150000 или приблизительно от 70000 до приблизительно 125000. Однако в некоторых вариантах осуществления, например после экстенсивного облучения, среднечисленная молекулярная масса может составлять приблизительно менее чем 10000 или даже приблизительно менее чем 5000.

В некоторых вариантах осуществления второй материал может иметь уровень окисления ($^{T}O_{2}$), превышающий уровень окисления ($^{T}O_{1}$) первого материала. Более высокий уровень окисления материала может способствовать его способности к диспергированию, набуханию и/или растворению, далее усиливая подверженность материалов химическому, ферментативному или микробному воздействию. В некоторых вариантах осуществления для повышения уровня окисления второго материала относительно первого материала облучение проводят в окислительной атмосфере, получая второй материал, который является более окисленным, чем первый материал. Например, второй материал может иметь большее количество гидроксильных групп, альдегидных групп, групп кетонов, групп сложных эфиров или групп карбоновых кислот, которые могут повышать его гидрофильность.

В некоторых вариантах осуществления среда для обработки ультразвуком представляет собой водную среду. Если желательно, среда может включать окислитель, такой как пероксид (например, пероксид водорода), диспергирующее средство и/или буфер. Примеры диспергирующих средств включают ионные диспергирующие средства, например лаурилсульфат натрия, и неионные диспергирующие вещества, например поли(этиленгликоль).

В других вариантах осуществления среда для обработки ультразвуком является неводной. Например, обработку ультразвуком можно проводить в углеводороде, например толуоле или гептане, в простом эфире, например диэтиловом эфире или тетрагидрофуране, или даже в сжиженном газе, таком как аргон, ксенон или азот.

Без связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что обработка ультразвуком разрушает связи в целлюлозе путем образования пузырей в среде, содержащей целлюлозу, которые растут, а затем резко спадают. В процессе спадания пузырей, который может происходить в течение менее чем 1 нс, имплозивная сила повышает локальную температуру в пузыре до приблизительно 5100 К (в некоторых случаях, даже выше; см., например, Suslick et al., Nature, 434, 52-55) и создает давление от нескольких сот до более 1000 атм или более. Именно эти высокие температуры и давление разрушают связи. Кроме того, без связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что уменьшенная кристалличность является следствием, по меньшей мере частично, чрезвычайно высоких скоростей охлаждения в процессе спадания пузырей, которые могут превышать приблизительно 10^{11} К/с. Высокие скорости охлаждения, как правило, не дают возможность целлюлозе организоваться и кристаллизоваться, что приводит к материалам, которые имеют уменьшенную кристалличность. Ультразвуковые системы и ультразвуковая химия рассмотрены, например, у Olli et al., в патенте США 5766764; Roberts, патент США 5828156; Mason, Chemistry with Ultrasound, Elsevier, Oxford (1990); Suslick (editor), Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological effects, VCH, Weinheim (1988); Price, "Current Trends in Sonochemistry", Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992); Suslick et al., Ann. Rev. Mater. Sci. 29, 295 (1999); Suslick et al., Nature, 353, 414 (1991); Hiller et al., Phys. Rev. Lett. 69, 1182 (1992); Barber et al., Nature, 352, 414 (1991); Suslick et al., J. Am. Chem. Soc., 108, 5641 (1986); Tang et al., Chem. Comm., 2119 (2000); Wang et al., Advanced Mater., 12, 1137 (2000); Landau et al., J. of Catalysis, 201, 22 (2001); Perkas et al., Chem. Comm., 988 (2001); Nikitenko et al., Angew. Chem. Inter. Ed. (December 2001); Shafi et al., J. Phys. Chem B, 103, 3358 (1999); Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 121, 4196 (1999) и Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 122, 4331 (2000).

Системы для обработки ультразвуком.

На фиг. 12 представлена общая система, в которой поток целлюлозного материала 1210 смешивается с потоком воды 1212 в емкости 1214 с образованием технологического потока 1216. Первый насос 1218 выводит технологический поток 1216 из емкости 1214 в направлении проточной ячейки 1224. Ультразвуковой преобразователь 1226 передает ультразвуковую энергию технологическому потоку 1216 по мере того, как технологический поток проходит через проточную ячейку 1224. Второй насос 1230 выводит технологический поток 1216 из проточной ячейки 1224 в направлении последующей переработки.

Емкость 1214 включает первый приемник 1232 и второй приемник 1234 в гидравлическом сообщении с объемом 1236. Конвейер (не показан) доставляет поток целлюлозного материала 1210 в емкость 1214 через первый приемник 1232. Поток воды 1212 попадает в емкость 1214 через второй приемник 1234. В некоторых вариантах осуществления поток воды 1212 попадает в объем 1236 по касательной линии, что обеспечивает завихрение потока в объеме 1236. В определенных вариантах осуществления поток целлюлозного материала 1210 и поток воды 1212 могут подаваться в объем 1236 вдоль противоположных осей для усиления перемешивания в объеме.

Клапан 1238 контролирует течение потока воды 1212 через второй приемник 1232 для получения желаемого соотношения целлюлозного материала и воды (например, приблизительно 10% целлюлозного материала, масса к объему). Например, 2000 т/сутки целлюлозного материала можно комбинировать с 1-1,5 млн галлонов/сутки (3800-5700 $м^3$/сутки), например 1,25 млн галлонов/сутки (4700 $м^3$/сутки), воды.

Смешивание целлюлозного материала и воды в емкости 1214 контролируется размером объема 1236 и скоростями потока целлюлозного материала и воды в объем. В некоторых вариантах осуществления объем 1236 имеет размер, обеспечивающий минимальное время нахождения целлюлозного материала и воды при смешивании. Например, когда через емкость 1214 протекает 2000 т/сутки целлюлозного материала и 1,25 млн галлонов/сутки (4700 $м^3$/сутки) воды, объем 1236 может составлять приблизительно 32000 галлонов (120 $м^3$) для достижения минимального времени нахождения при смешивании, составляющего приблизительно 15 мин.

Емкость 1214 включает смеситель 1240 в гидравлическом сообщении с объемом 1236. Смеситель 1240 перемешивает содержимое объема 1236, полностью диспергируя целлюлозный материал в воде объема. Например, смеситель 1240 может представлять собой вращающуюся лопасть, расположенную в емкости 1214. В некоторых вариантах осуществления смеситель 1240 диспергирует целлюлозный материал в воде, по существу, гомогенно.

Кроме того, емкость 1214 включает выход 1242 в гидравлическом сообщении с объемом 1236 и технологическим потоком 1216. Смесь целлюлозного материала и воды в объеме 1236 вытекает из емкости 1214 через выход 1242. Выход 1242 расположен вблизи дна емкости 1214 для обеспечения выталкивания под действием силы тяжести смеси целлюлозного материала и воды из емкости 1214 в технологический поток 1216. Первый насос 1218 (например, любой из нескольких насосов с вихревым рабочим колесом, изготовленных Essco Pumps & Controls, Los Angeles, California) перемещает содержимое технологического потока 1216 в направлении проточной ячейки 1224. В некоторых вариантах осуществления первый насос 1218 встряхивает содержимое технологического потока 1216, так чтобы смесь целлюлозного материала и воды была, по существу, гомогенной на входе 1220 в проточную ячейку 1224. Например, первый насос 1218 перемешивает технологический поток 1216, создавая турбулентный поток вдоль технологического потока между первым насосом и входом 1220 проточной ячейки 1224.

Проточная ячейка 1224 включает реакторный объем 1244 в гидравлическом сообщении с входом 1220 и выходом 1222. В некоторых вариантах осуществления реакторный объем 1244 представляет собой трубу из нержавеющей стали, способную выдерживать повышенные давления (например, 10 бар). Дополнительно или альтернативно, реакторный объем 1244 имеет прямоугольное поперечное сечение.

Кроме того, проточная ячейка 1224 включает теплообменник 1246 в тепловом контакте по меньшей мере с частью реакторного объема 1244. Охлаждающая текучая среда 1248 (например, вода) вливается в теплообменник 1246 и поглощает тепло, генерируемое во время обработки технологического потока 1216 ультразвуком в реакторном объеме 1244. В некоторых вариантах осуществления скорость потока и/или температура охлаждающей текучей среды 1248 в теплообменнике 1246 контролируются для поддержания приблизительно постоянной температуры в реакторном объеме 1244. В некоторых вариантах осуществления температура реакторного объема 1244 поддерживается при 20-50°C, например 25, 30, 35, 40 или 45°C. Дополнительно или альтернативно, в других частях всего процесса может быть использовано тепло, перенесенное на охлаждающую текучую среду 1248 из реакторного объема 1244.

Переходный отсек 1226 обеспечивает гидравлическое сообщение между реакторным объемом 1244 и бустером 1250, соединенным (например, механически соединенным с использованием фланца) с ультразвуковым преобразователем 1226. Например, переходный отсек 1226 может включать фланец и систему уплотнительных колец, расположенных так, чтобы создавать вакуум-плотное соединение между реакторным объемом 1244 и бустером 1250. В некоторых вариантах осуществления ультразвуковой преобразователь 1226 представляет собой высокомощный ультразвуковой преобразователь, изготовленный Hielscher Ultrasonics of Teltow, Германия.

В рабочем состоянии генератор 1252 доставляет электричество к ультразвуковому преобразователю 1252. Ультразвуковой преобразователь 1226 включает пьезоэлектрический элемент, который преобразует электрическую энергию в звук в ультразвуковом диапазоне. В некоторых вариантах осуществления материалы обрабатывают ультразвуком с использованием звука, имеющего частоту приблизительно от 16 до приблизительно 110 кГц, например приблизительно от 18 до приблизительно 75 кГц или приблизительно от 20 до приблизительно 40 кГц (например, звука, имеющего частоту от 20 до 40 кГц). В некоторых вариантах осуществления обработку ультразвуком проводят, например, при частоте приблизительно от 15 до приблизительно 25 кГц, например, приблизительно от 18 до 22 кГц. В конкретных вариантах осуществления обработку ультразвуком можно проводить с использованием рупора 1 кВт или более, например 2, 3, 4, 5 или даже 10 кВт.

Затем ультразвуковую энергию доставляют в рабочую среду через бустер 1248. Ультразвуковая энергия, проходящая через бустер 1248 в реакторном объеме 1244, создает серию сжатий и разрежений технологического потока 1216 с интенсивностью, достаточной для обеспечения кавитации технологического потока 1216. Кавитация дезагрегирует целлюлозный материал, диспергированный в технологическом потоке 1216. Кавитация также приводит к продукции свободных радикалов в воде технологического потока 1216. Эти свободные радикалы действуют, далее разрушая целлюлозный материал в технологическом потоке 1216.

Как правило, к технологическому потоку 16, текущему со скоростью приблизительно 0,2 $м^3$/с (приблизительно 3200 галлонов/мин), применяют ультразвуковую энергию, составляющую от 5 до 4000 МДж/$м^3$, например 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 или 3000 МДж/$м^3$. После воздействия ультразвуковой энергии в реакторном объеме 1244 технологический поток 1216 покидает проточную ячейку 1224 выходной канал 1222. Второй насос 1230 перемещает технологический поток 1216 на последующую переработку (например, любой из нескольких насосов с вихревым рабочим колесом, изготовленных Essco Pumps & Controls, Los Angeles, California).

Несмотря на то что были описаны определенные варианты осуществления, возможны другие варианты осуществления. В качестве примера, хотя технологический поток 1216 был описан в качестве единого пути течения, возможны другие схемы. Например, в некоторых вариантах осуществления технологический поток 1216 включает множество параллельных путей течения (например, с течением со скоростью 10 галлонов/мин (38 л/мин)). Дополнительно или альтернативно, множество параллельных путей течения технологического потока 1216 протекают в отдельных проточных ячейках и обрабатываются ультразвуком параллельно (например, с использованием множества ультразвуковых преобразователей по 16 кВт).

В качестве другого примера, хотя один ультразвуковой преобразователь 1226 был описан как соединенный с проточной ячейкой 1224, возможны другие схемы. В некоторых вариантах осуществления в проточной ячейке 1224 расположено множество ультразвуковых преобразователей 1226 (например, в проточной ячейке 1224 может быть расположено десять ультразвуковых преобразователей). В некоторых вариантах осуществления звуковые волны, генерированные множеством ультразвуковых преобразователей 1226, отрегулированы по времени (например, синхронизированы, чтобы они находились в разных фазах друг с другом) для усиления кавитационного действия на технологический поток 1216.

В качестве другого примера, хотя была описана единичная проточная ячейка 1224, возможны другие схемы. В некоторых вариантах осуществления второй насос 1230 перемещает технологический поток

во вторую проточную ячейку, где второй бустер и ультразвуковой преобразователь далее обрабатывают ультразвуком технологический поток 1216.

В качестве другого примера, хотя реакторный объем 1244 был описан как закрытый объем, в определенных вариантах осуществления реакторный объем 1244 является открытым для окружающих условий. В таких вариантах осуществления предварительную обработку ультразвуком можно проводить, по существу, одновременно с другими способами предварительной обработки. Например, ультразвуковую энергию можно применять к технологическому потоку 1216 в реакторном объеме 1244 одновременно с подачей в технологический поток 1216 электронных пучков.

В качестве другого примера, хотя описан поточный способ, возможны другие схемы. В некоторых вариантах осуществления обработку ультразвуком можно проводить в циклическом способе. Например, объем можно заполнять 10% (масса по объему) смесью целлюлозного материала в воде и подвергать воздействию звука с интенсивностью приблизительно от 50 до приблизительно 600 Вт/см^2, например приблизительно от 75 до приблизительно 300 Вт/см^2 или приблизительно от 95 до приблизительно 200 Вт/см^2. Дополнительно или альтернативно, смесь в объеме можно обрабатывать ультразвуком в течение приблизительно от 1 до приблизительно 24 ч, например приблизительно от 1,5 до приблизительно 12 ч или приблизительно от 2 до приблизительно 10 ч. В определенных вариантах осуществления материал обрабатывают ультразвуком в течение заданного периода времени и затем дают возможность выстояться в течение второго заданного периода времени перед повторной обработкой ультразвуком.

Далее ссылаясь на фиг. 13, в некоторых вариантах осуществления два электроакустических преобразователя механически соединены с одним рупором. Как показано, пара пьезоэлектрических преобразователей 60 и 62 присоединена к щелевому прямоугольному рупору 64 соответствующими промежуточными соединительными рупорами 70 и 72, последние из которых также известны как вспомогательные рупоры. Механическая вибрация, обеспечиваемая преобразователями, отвечающими на высокочастотную электрическую энергию, применяемую к ним, передается соответствующим соединительным рупорам, которые могут быть сконструированы так, чтобы обеспечивать механическое усиление, например, с соотношением от 1 до 1,2. Рупоры представлены с соответствующими крепежными фланцами 74 и 76 для поддержания системы преобразователей и рупоров в стационарном корпусе.

Вибрация, передаваемая от преобразователей через соединительные или вспомогательные рупоры, передается входной поверхности 78 рупора и передается через рупор на расположенную напротив поверхность выхода 80, которая в процессе работы находится в вынужденном контакте с обрабатываемым объектом (не показано), к которому применяют вибрацию.

Высокочастотная электрическая энергия, обеспечиваемая источником энергии 82, подается к каждому из преобразователей, электрически соединенных параллельно, через компенсационный трансформатор 84 и соответствующие последовательно соединенные конденсаторы 86 и 90, причем один конденсатор соединен последовательно путем электрического соединения с каждым из преобразователей. Компенсационный трансформатор также известен как "balun", что означает "симметрирующее устройство". Компенсационный трансформатор включает магнитный сердечник 92 и пару идентичных катушек 94 и 96, также называемых первичной катушкой и вторичной катушкой соответственно.

В некоторых вариантах осуществления преобразователи включают коммерчески доступные пьезоэлектрические преобразователи, такие как Branson Ultrasonics Corporation моделей 105 или 502, каждая из которых сконструирована для работы при 20 кГц и максимальной мощности 3 кВт. Разность потенциалов при включении питания для обеспечения максимальной динамической амплитуды на поверхности выхода преобразователя составляет 930 среднеквадратичных вольт. Электрический ток через преобразователь может варьировать от 0 до 3,5 А, в зависимости от сопротивления нагрузки. При 930 среднеквадратических вольт колебания на выходе составляют приблизительно 20 мкм. Максимальное отклонение конечного напряжения для одной и той же динамической амплитуды, таким образом, может составлять 186 В. Такое отклонение в напряжении может приводить к большим блуждающим токам между преобразователями. Симметрирующее устройство 430 обеспечивает уравновешенное состояние путем обеспечения равного тока через преобразователи, таким образом устраняя возможность блуждающих токов. Размер проволоки в катушке необходимо выбирать для тока максимальной нагрузки, указанного выше, и максимальная разность потенциалов, возникающая на входе катушки, составляет 93 В.

Хотя ультразвуковой преобразователь 1226 описан как включающий один или несколько пьезоэлектрических активных элементов для генерирования ультразвуковой энергии, возможны другие схемы. В некоторых вариантах осуществления ультразвуковой преобразователь 1226 включает активные элементы, изготовленные из других типов магнитострикционного материала (например, черных металлов). Конструкция и работа такого высокомощного ультразвукового преобразователя рассмотрена Hansen et al., в патенте США 6624539. В некоторых вариантах осуществления ультразвуковая энергия переносится на технологический поток 16 посредством электрогидравлической системы.

Хотя ультразвуковой преобразователь 1226 описан как использующий электромагнитный ответ магнитострикционных материалов для продукции ультразвуковой энергии, возможны другие схемы. В некоторых вариантах осуществления к технологическому потоку 16 можно применять акустическую энергию в форме интенсивной ударной волны с использованием подводного разряда. В некоторых вари-

антах осуществления ультразвуковая энергия переносится на технологический поток 16 через термодинамическую систему. Например, акустические волны с высокой плотностью энергии можно генерировать, применяя потенциал через замкнутый объем электролита, тем самым нагревая замкнутый объем и вызывая повышение давления, которое впоследствии передается через распространяющую звук среду (например, технологический поток 1216). Схема и работа такого термогидравлического преобразователя рассмотрена Hartmann et al., в патенте США 6383152.

В некоторых вариантах осуществления используют высокочастотное ротор-статорное устройство. Этот тип устройства генерирует микрокавитационные силы с большой силой сдвига, которые могут дезинтегрировать биомассу при контакте с такими силами. Два типа коммерчески доступных высокочастотных ротор-статорных устройств для диспергирования представляют собой устройства Supraton™, изготавливаемые Krupp Industrietechnik GmbH и поставляемые на рынок Dorr-Oliver Deutschland GmbH of Connecticut, и устройства Dispax™, изготавливаемые и поставляемые на рынок Ika-Works, Inc. of Cincinnati, Ohio. Работа такого микрокавитационного устройства рассмотрена Stuart в патенте США 5370999.

В другом способе разрушения биомассы к обработанному или необработанному материалу биомассы, такому как лигноцеллюлозный материал, применяют микроволновую или радиоволновую энергию, так чтобы вода в материале биомассы выпаривалась, но чтобы материал биомассы в целом претерпевал небольшое совокупное нагревание. Например, к материалу биомассы можно применять частоту приблизительно от 10 до приблизительно 300000 МГц. В некоторых случаях микроволновую или радиоволновую энергию применяют короткими импульсами, например, имеющими длительность менее 0,1 с, например менее 0,05 с, менее 0,03 с, менее 0,01 с или даже менее, например 0,005 с. Без связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что, когда микроволновую или радиоволновую энергию применяют таким образом, вода выпаривается из материала биомассы с взрывной силой, которая разрушает лигнин и "отслаивает" его от целлюлозы. В то же время, поскольку применение такой энергии не нагревает основной материал, лигнин стремится к повторному присоединению к целлюлозе, что может блокировать доступ к целлюлозе, например фермента или микроорганизма. Многие из свойств лигнина описаны Carter Fox в тезисах под названием "Chemical and Thermal Characterization of Three Industrial Lignin and Their Corresponding Esters (May 2006, University of Idaho).

В другом способе разрушения биомассы обработанный (например, с использованием любого способа обработки, описанного в настоящем документе) или необработанный материал биомассы подвергают воздействию горячей сжатой текучей среды, такой как вода. В таком способе биомассу помещают в емкость высокого давления, содержащую текучую среду, такую как вода, при повышенной температуре, например выше 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 или выше 180°C. Емкость под давлением помещают в атмосферу газа под давлением, например, аргона, азота или воздуха, затем перемешивают, например, двухлопастным турбинным пропеллером в течение периода времени, например 10, 20, 30, 45, 60 или 90 мин. В некоторых вариантах осуществления давление составляет приблизительно от 500 фунт/кв.дюйм изб. (3,5 МПа) до 2000 фунт/кв.дюйм изб. (13,8 МПа), например приблизительно от 650 фунт/кв.дюйм изб. (4,5 МПа) до приблизительно 1500 фунт/кв.дюйм изб. (10,3 МПа) или приблизительно от 700 фунт/кв.дюйм изб. (4,8 МПа) до приблизительно 1200 фунт/кв.дюйм изб. (8,3 МПа). В некоторых вариантах осуществления температура на 5 или 10°C превышает температуру стеклования для лигнина. Без связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что, когда температура превышает температуру стеклования лигнина, условия в емкости высокого давления вызывают "отслаивание" лигнина от целлюлозы, делая целлюлозу более подверженной разрушению, например, ферментом.

В другом способе разрушения биомассы обработанный, например облученный, или необработанный материал биомассы доставляется в зазор, определяемый двумя прижимными валиками с встречным вращением, которые необязательно могут быть нагретыми. Давление в зазоре можно корректировать в зависимости от количества материала биомассы, подаваемого в зазор и расстояния между прижимными валиками. В некоторых вариантах осуществления давление в зазоре может превышать 1000 фунт/кв.дюйм (6,9 МПа) на погонный дюйм (2,5 см), например превышает 2500 фунт/кв.дюйм (17,2 МПа), превышает 5000 фунт/кв.дюйм (34,4 МПа), превышает 7500 фунт/кв.дюйм (51,7 МПа), превышает 10000 фунт/кв.дюйм (68,9 МПа) или даже превышает 15000 фунт/кв.дюйм (103,4 МПа) на погонный дюйм (2,5 см). В некоторых вариантах осуществления прижимные валики работают при повышенных температурах, например выше 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 или выше 180°C. В некоторых вариантах осуществления валики работают при температуре выше температуры стеклования лигнина. Без связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что давление и нагревание в зазоре могут разрушить любой лигнин материала биомассы, делая целлюлозу более открытой и доступной для фермента.

Пиролиз.

Одну или несколько последовательностей переработки пиролизом можно использовать для переработки исходного сырья из широкого множества различных источников, чтобы экстрагировать из сырья полезные вещества, и для получения частично разрушенного органического материала, который служит

в качестве входящего потока для последующих стадий и/или последовательностей переработки.

Вновь ссылаясь на фиг. 8, в одном способе первый материал 2, который включает целлюлозу, имеющую первую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N1}$), подвергают пиролизу, например, нагреванием первого материала в трубчатой печи с получением второго материала 3, который включает целлюлозу, имеющую вторую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N2}$), ниже, чем первая среднечисленная молекулярная масса. Второй материал (или в определенных вариантах осуществления первый и второй материалы) смешивают с микроорганизмом (например, бактерией или дрожжами), который может утилизировать второй и/или первый материал, продуцируя топливо 5, которое включает водород, спирт (например, этанол или бутанол, такой как н-, втор- или трет-бутанол), органическую кислоту, углеводород или любые их смеси.

Поскольку второй материал имеет целлюлозу, имеющую сниженную молекулярную массу относительно первого материала и в некоторых случаях также уменьшенную кристалличность, второй материал, как правило, является более диспергируемым, набухающим и/или растворимым в растворе, содержащем микроорганизм, например более 10^{6} микроорганизмов/мл. Эти свойства делают второй материал 3 более подверженным химическому, ферментативному и/или микробному воздействию относительно первого материала 2, что может в значительной степени повысить скорость продукции и/или уровень продукции желаемого продукта, например этанола. Пиролиз также может стерилизовать первый и второй материалы.

В некоторых вариантах осуществления вторая среднечисленная молекулярная масса ($^{T}M_{N2}$) является более низкой, чем первая среднечисленная молекулярная масса ($^{T}M_{N1}$) приблизительно более чем на 10%, например 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 или даже приблизительно более чем на 75%.

В некоторых случаях второй материал имеет целлюлозу, обладающую кристалличностью ($^{T}C_{2}$), которая является более низкой, чем кристалличность ($^{T}C_{1}$) целлюлозы первого материала. Например, ($^{T}C_{2}$) может быть более низкой, чем ($^{T}C_{1}$), приблизительно более чем на 10%, например 15, 20, 25, 30, 35, 40 или даже приблизительно более чем на 50%.

В некоторых вариантах осуществления исходный индекс кристалличности (перед пиролизом) составляет приблизительно от 40 до приблизительно 87,5%, например приблизительно от 50 до приблизительно 75% или приблизительно от 60 до приблизительно 70%, и индекс кристалличности после облучения составляет приблизительно от 10 до приблизительно 50%, например приблизительно от 15 до приблизительно 45% или приблизительно от 20 до приблизительно 40%. Однако в определенных вариантах осуществления, например после экстенсивного пиролиза, индекс кристалличности может составлять менее чем 5%. В некоторых вариантах осуществления материал после пиролиза является, по существу, аморфным.

В некоторых вариантах осуществления исходная среднечисленная молекулярная масса (перед пиролизом) составляет приблизительно от 200000 до приблизительно 3200000, например приблизительно от 250000 до приблизительно 1000000 или приблизительно от 250000 до приблизительно 700000, и среднечисленная молекулярная масса после пиролиза составляет приблизительно от 50000 до приблизительно 200000, например приблизительно от 60000 до приблизительно 150000 или приблизительно от 70000 до приблизительно 125000. Однако в некоторых вариантах осуществления, например после экстенсивного пиролиза, среднечисленная молекулярная масса может составлять приблизительно менее чем 10000 или даже приблизительно менее чем 5000.

В некоторых вариантах осуществления второй материал может иметь уровень окисления ($^{T}O_{2}$), превышающий уровень окисления ($^{T}O_{1}$) первого материала. Более высокий уровень окисления материала может способствовать его способности к диспергированию, набуханию и/или растворению, далее усиливая подверженность материалов химическому, ферментативному или микробному воздействию. В некоторых вариантах осуществления для повышения уровня окисления второго материала относительно первого материала пиролиз проводят в окислительной атмосфере, получая второй материал, который является более окисленным, чем первый материал. Например, второй материал может иметь большее количество гидроксильных групп, альдегидных групп, групп кетонов, групп сложных эфиров или групп карбоновых кислот, которые могут повышать его гидрофильность.

В некоторых вариантах осуществления пиролиз материалов является постоянным. В других вариантах осуществления материал подвергают пиролизу в течение заданного периода времени и затем ему дают возможность охладиться в течение второго заданного периода времени перед повторным пиролизом.

Системы для пиролиза.

На фиг. 14 представлена технологическая схема 6000, которая включает различные стадии пиролитической системы для предварительной обработки сырья. На первой стадии 6010 из источника исходного материала подается сухое сырье.

Как описано выше, перед доставкой в камеру для пиролиза сухое сырье из источника исходного материала может быть предварительно переработанным. Например, если сырье получено из растительных источников, определенные части растительного материала могут быть удалены перед сбором растительного материала и/или перед доставкой растительного материала в устройство для транспортировки сы-

рья. Альтернативно или дополнительно, сырье биомассы можно подвергать механической переработке 6020 (например, для снижения средней длины волокон в сырье) перед доставкой в камеру для пиролиза.

После механической переработки сырье проходит стадию коррекции влажности 6030. Характер стадии коррекции влажности зависит от содержания влаги в механически переработанном сырье. Как правило, пиролиз сырья происходит наиболее эффективно, когда содержание влаги в сырье составляет приблизительно от 10 до приблизительно 30% (например, от 15 до 25%) от массы сырья. Если содержание влаги в сырье превышает приблизительно 40 мас.%, избыточная тепловая нагрузка, обеспечиваемая содержанием воды в сырье, повышает расход энергии на последующих стадиях пиролиза. В некоторых вариантах осуществления, если сырье имеет содержание влаги, превышающее 30 мас.%, можно примешивать к нему более сухой материал сырья 6220, который имеет низкое содержание влаги, получая смешанное сырье на стадии 6030 со средним содержанием влаги, которое находится в пределах, указанных выше. В определенных вариантах осуществления сырье с высоким содержанием влаги можно просто сушить, распределяя материал сырья на двигающемся конвейере, который циклически пропускает сырье через встроенный в линию нагревательный элемент. Нагревательный элемент выпаривает часть воды, присутствующей в сырье.

В некоторых вариантах осуществления, если сырье со стадии 6020 имеет содержание влаги, которое является слишком низким (например, ниже чем приблизительно 10 мас.%), механически переработанное сырье можно объединять с более влажным материалом сырья 6230 с более высоким содержанием влаги, таким как отстой сточных вод. Альтернативно или дополнительно, для увеличения содержания влаги в сухое сырье стадии 6020 можно добавлять воду 6240.

На стадии 6040 сырье - теперь с содержанием в нем влаги, скорректированным для того, чтобы оно попадало в приемлемые пределы - может предварительно нагреваться на необязательной стадии предварительного нагревания 6040. Стадию предварительного нагревания 6040 можно использовать для повышения температуры сырья до 75-150°C при подготовке для последующего пиролиза сырья. В зависимости от природы сырья и конкретной конструкции камеры для пиролиза предварительное нагревание сырья может обеспечить, чтобы распределение тепла в сырье оставалось в ходе пиролиза более однородным, и может снизить тепловую нагрузку на камеру для пиролиза.

Затем сырье транспортируется в камеру для пиролиза для прохождения пиролиза на стадии 6050. В некоторых вариантах осуществления транспортировке сырья способствует добавление в поток сырья одного или нескольких сжатых газов 6210. Газы создают градиент давления в канале для транспортировки сырья, продвигая сырье в камеру для пиролиза (и даже через камеру для пиролиза). В определенных вариантах осуществления транспортировка сырья происходит механически, а именно сырье в камеру для пиролиза транспортируется системой транспортировки, которая включает конвейер, такой как винтовой транспортер.

Также в сырье можно добавлять другие газы 6210 перед камерой для пиролиза. В некоторых вариантах осуществления, например, к сырью можно добавлять один или несколько каталитических газов, чтобы способствовать разложению сырья в процессе пиролиза. В определенных вариантах осуществления в сырье можно добавлять одно или несколько поглотителей для улавливания летучих материалов, высвобождающихся в процессе пиролиза. Например, в ходе пиролиза могут высвобождаться различные соединения на основе серы, такие как сульфиды, и в сырье можно добавлять такое средство, как газообразный водород для обеспечения десульфуризации продуктов пиролиза. Водород соединяется с сульфидами с образованием газообразного сероводорода, который можно удалять из подвергнутого пиролизу сырья.

Пиролиз сырья в камере может включать нагревание сырья до относительно высоких температур для обеспечения частичного разложения сырья. Как правило, сырье нагревается до температуры в диапазоне от 150 до 1100°C. Температура, до которой сырье нагревается, зависит от ряда факторов, включающих состав сырья, средний размер частиц сырья, содержание влаги и желаемые продукты пиролиза. Для многих типов сырья биомассы используют, например, температуры пиролиза от 300 до 550°C.

Время нахождения сырья в камере для пиролиза, как правило, зависит от ряда факторов, включая температуру пиролиза, состав сырья, средний размер частиц сырья, содержание влаги и желаемые продукты пиролиза. В некоторых вариантах осуществления материалы сырья подвергают пиролизу при температуре немного выше температуры разложения материала в инертной атмосфере, например приблизительно на 2-10°C выше температуры разложения или приблизительно на 3-7°C выше температуры разложения. В таких вариантах осуществления материал, как правило, выдерживают при этой температуре в течение более чем 0,5 ч, например более 1 ч или приблизительно более чем 2 ч. В других вариантах осуществления материалы подвергаются пиролизу при температуре, значительно превышающей температуру разложения материала в инертной атмосфере, например приблизительно на 75-175°C выше температуры разложения или приблизительно на 85-150°C выше температуры разложения. В таких вариантах осуществления материал, как правило, выдерживают при этой температуре в течение менее 0,5 ч, например менее 20, менее 10, менее 5 или менее 2 мин. В других вариантах осуществления материалы подвергаются пиролизу при крайней температуре, например приблизительно на 200-500°C выше температуры

разложения материала в инертной окружающей среде или приблизительно на 250-400°C выше температуры разложения. В таких вариантах осуществления материал обычно выдерживают при этой температуре менее 1 мин, например менее 30, 15, 10, 5, 1 с или менее 500 мс. Такие варианты осуществления, как правило, называют мгновенным пиролизом.

В некоторых вариантах осуществления сырье в камере нагревается относительно быстро до выбранной температуры пиролиза. Например, камера может быть сконструирована для нагревания сырья со скоростью от 500 до 11000°C/с, например от 500 до 1000°C/с.

Турбулентное течение материала сырья в камере для пиролиза обычно является преимущественным, поскольку оно обеспечивает относительно эффективную передачу тепла материалу сырья от нагревающей подсистемы. Турбулентного течения можно достигать, например прогоняя материал сырья через камеру с использованием одного или нескольких нагнетаемых газов-носителей 6210. Как правило, газы-носители являются относительно инертными в отношении материала сырья даже при высоких температурах в камере для пиролиза. Иллюстративные газы-носители включают, например, азот, аргон, метан, монооксид углерода и диоксид углерода. Альтернативно или дополнительно, механические системы транспортировки, такие как винтовые транспортеры, могут транспортировать сырье и осуществлять его циркуляцию в камере для пиролиза, создавая турбулентное течение сырья.

В некоторых вариантах осуществления пиролиз сырья происходит, по существу, в отсутствие кислорода и других реактивных газов. Кислород может удаляться из камеры для пиролиза периодическим продуванием камеры азотом под высоким давлением (например, при давлении азота 2 бар или более). После продувания камеры газовая смесь, присутствующая в камере для пиролиза (например, в процессе пиролиза сырья), может включать менее 4 мол.% кислорода (например, менее 1 мол.% кислорода и даже менее 0,5 мол.% кислорода). Отсутствие кислорода обеспечивает отсутствие возгорания сырья при повышенных температурах пиролиза.

В определенных вариантах осуществления в сырье могут подаваться и присутствовать в процессе пиролиза относительно небольшие количества кислорода. Этот способ называют окислительным пиролизом. Как правило, окислительный пиролиз протекает в несколько стадий нагревания. Например, на первой стадии нагревания сырье нагревается в присутствии кислорода для обеспечения частичного окисления сырья. Эта стадия расходует доступный кислород в камере для пиролиза. Затем на последующих стадиях нагревания температуру сырья повышают далее. Однако вследствие израсходования всего кислорода в камере, возгорания сырья не происходит, а происходит пиролитическое разложение сырья без возгорания (например, с образованием углеводородных продуктов). Как правило, процесс нагревания сырья в камере для пиролиза для инициации разложения является эндотермическим. Однако при окислительном пиролизе, образование диоксида углерода путем окисления сырья является экзотермическим процессом. Тепло, высвобождаемое при образовании диоксида углерода, может способствовать дальнейшим стадиям нагревания при пиролизе, тем самым снижая тепловую нагрузку, обеспечиваемую сырьем.

В некоторых вариантах осуществления пиролиз протекает в инертном окружении, например при окружении материалов сырья аргоном или газообразным азотом. В определенных вариантах осуществления пиролиз может протекать в окислительной окружающей среде, такой как воздух или аргон, обогащенный воздухом. В некоторых вариантах осуществления пиролиз может протекать в восстанавливающих окружающих условиях, например при окружении материалов сырья газообразным водородом. Чтобы способствовать пиролизу, к материалу до или в процессе пиролиза можно добавлять различные химические вещества, такие как окислители, восстановители, кислоты или основания. Например, можно добавлять серную кислоту или можно добавлять пероксид (например, бензоилпероксид).

Как рассмотрено выше, можно использовать множество различных условий переработки в зависимости от таких факторов, как состав сырья и желаемые продукты пиролиза. Например, для содержащего целлюлозу материала сырья можно использовать относительно мягкие условия пиролиза, включая температуры мгновенного пиролиза от 375 до 450°C и время нахождения менее 1 с. В качестве другого примера для органического твердого материала отходов, такого как отстой сточных вод, обычно используют температуры мгновенного пиролиза от 500 до 650°C при времени нахождения от 0,5 до 3 с. Как правило, многие из параметров процесса пиролиза, включая время нахождения, температуру пиролиза, турбулентность сырья, содержание влаги, состав сырья, состав продуктов пиролиза и совокупный состав газов, могут регулироваться автоматически системой регуляторов и автоматизированной системой контроля.

После стадии пиролиза 6050 продукты пиролиза проходят стадию гашения 6250 для снижения температуры продуктов перед дальнейшей переработкой. Как правило, стадия гашения 6250 включает обрызгивание продуктов пиролиза потоками охлаждающей воды 6260. Охлаждающая вода также образует суспензию, которая включает твердый нерастворенный материал и различные растворенные продукты. Также в потоке продуктов присутствует смесь, которая включает различные газы, включающие газообразные продукты, газы-носители и другие типы технологических газов.

Поток продуктов транспортируется через встроенный в линию газопровод в газоотделитель, который осуществляет стадию отделения газов 6060, на которой газообразные продукты и другие газы отде-

ляются от суспензии, образованной при гашении продуктов пиролиза. Отделенная смесь газов необязательно направляется в вентилятор 6130, который повышает давление газа путем продувания смеси воздухом. Смесь газов можно подвергать стадии фильтрации 6140, на которой смесь газов проходит через один или несколько фильтров (например, фильтров с активированным углем), для удаления частиц и других примесей. На следующей стадии 6150 фильтрованный газ может подвергаться сжатию и храниться до применения. Альтернативно, фильтрованный газ может подвергаться дальнейшим стадиям переработки 6160. Например, в некоторых вариантах осуществления фильтрованный газ может подвергаться конденсации для отделения различных газообразных соединений из смеси газов. Различные соединения могут включать, например, различные углеводородные продукты (например, спирты, алканы, алкены, алкины, простые эфиры), образованные в процессе пиролиза. В определенных вариантах осуществления фильтрованный газ, содержащий смесь углеводородных компонентов, может быть объединен с парогазом 6170 (например, смесью водяного пара и кислорода) и подвергнут процессу крекинга для снижения молекулярной массы углеводородных компонентов.

В некоторых вариантах осуществления камера для пиролиза включает источники тепла, которые сжигают углеводородные газы, такие как метан, пропан и/или бутан, нагревая сырье. Часть 6270 отделенных газов может рециркулировать в камере для пиролиза для сгорания, генерируя технологическое тепло для поддержания процесса пиролиза.

В определенных вариантах осуществления в камеру для пиролиза может подаваться технологическое тепло, которое может быть использовано для повышения температуры материалов сырья. Например, облучение сырья радиационным излучением (например, гамма-излучением, облучением пучком электронов или другими типами радиационного облучения) может нагревать материалы сырья до относительно высоких температур. Нагретые материалы сырья могут охлаждаться системой теплообмена, которая удаляет часть избыточного тепла из облученного сырья. Система теплообмена может быть адаптирована для транспортировки части тепловой энергии в камеру для пиролиза для нагревания (или предварительного нагревания) материала сырья, снижая, тем самым, расход энергии на процесс пиролиза.

Суспензия, содержащая жидкие и твердые продукты пиролиза, может подвергаться необязательной стадии обезвоживания 6070, в которой избыток воды может быть удален из суспензии с помощью таких процессов, как механическое сжатие и выпаривание. Избыток воды 6280 может быть профильтрован и затем рециркулирован для дальнейшего применения при гашении продуктов разложения пиролиза на стадии 6250.

Затем обезвоженная суспензия проходит стадию механического разделения 6080, на которой твердый материал продукта 6110 отделяется от жидкого материала продукта 6090 с помощью серии фильтров тонкой очистки с возрастанием степени очистки. На стадии 6100 жидкий материал продукта 6090 может быть впоследствии конденсирован (например, выпариванием) для удаления отработанной воды 6190 и очищен такими способами, как экстракция. Экстракция может включать добавление одного или нескольких органических растворителей 6180, например, для отделения продуктов, таких как масла, от таких продуктов, как спирты. Пригодные органические растворители включают, например, различные углеводороды и галогенуглеводороды. Затем очищенные жидкие продукты 6200 могут подергаться дальнейшим стадиям переработки. Отработанная вода 6190 может быть профильтрована, если необходимо, и рециркулирована для дальнейшего применения при гашении продуктов разложения путем пиролиза на стадии 6250.

После отделения на стадии 6080 твердый материал продукта 6110 необязательно подвергается стадии сушки 6120, которая может включать выпаривание воды. Затем твердый материал 6110 может быть сохранен для последующего применения или он может быть подвергнут дальнейшим стадиям переработки, в зависимости от ситуации.

Параметры процесса пиролиза, рассмотренные выше, являются иллюстративными. Как правило, величины этих параметров могут широко варьировать, в зависимости от природы сырья и желаемых продуктов. Более того, можно использовать широкое множество различных способов пиролиза, включая применение источников тепла, таких как пламя углеводородов и/или печи, инфракрасные лазеры, микроволновые нагреватели, индукционные нагреватели, резистивные нагреватели и другие нагревающие устройства и конфигурации.

Для разложения сырья можно использовать широкое множество различных камер для пиролиза. В некоторых вариантах осуществления, например, пиролиз сырья может включать нагревание материала с использованием резистивного нагревательного элемента, такого как металлическая нить или металлическая лента. Нагревание может происходить путем прямого контакта между резистивным нагревательным элементом и материалом.

В определенных вариантах осуществления пиролиз может включать нагревание материала путем индукции, например, с использованием пиролизера по точке Кюри. В некоторых вариантах осуществления пиролиз может включать нагревание материала путем применения радиационного излучения, такого как инфракрасное радиационное излучение. Радиационное излучение может генерироваться лазером, таким как инфракрасный лазер.

В определенных вариантах осуществления пиролиз может включать нагревание материала конвективной теплотой.

Конвективная теплота может образовываться протекающим потоком нагретого газа. Нагретый газ может поддерживаться при температуре приблизительно менее чем 1200°C, например приблизительно менее чем 1000, менее 750, менее 600, менее 400 или даже менее 300°C. Нагретый газ может поддерживаться при температуре выше чем приблизительно 250°C. Конвективное тепло может генерироваться нагретым телом, окружающим первый материал, например как в печи.

В некоторых вариантах осуществления пиролиз может включать нагревание материала паром при температуре выше чем приблизительно 250°C.

Вариант осуществления камеры для пиролиза представлен на фиг. 15. Камера 6500 включает изолированную стенку камеры 6510 с вентиляционным отверстием 6600 для отработанных газов, множество топок 6520, которые генерируют тепло для процесса пиролиза, транспортный канал 6530 для транспортировки сырья через камеру 6500, винтовой транспортер 6590 для транспортировки сырья через канал 6530 в турбулентном потоке и систему для гашения 6540, которая включает винтовой транспортер 6610 для транспортировки продуктов пиролиза, водяные форсунки 6550 для обрызгивания продуктов пиролиза охлаждающей водой и газовый сепаратор для отделения газообразных продуктов 6580 от суспензии 6570, содержащей твердые и жидкие продукты.

Другой вариант осуществления камеры для пиролиза представлен на фиг. 16. Камера 6700 включает изолированную стенку камеры 6710, канал для подачи сырья 6720, наклонную внутреннюю стенку камеры 6730, топки 6740, которые генерируют тепло для процесса пиролиза, вентиляционное отверстие 6750 для отработанных газов и газовый сепаратор 6760 для отделения газообразных продуктов 6770 от жидких и твердых продуктов 6780. Камера 6700 адаптирована для вращения в направлении, показанном стрелкой 6790, для обеспечения надлежащего смешивания и турбулентного потока сырья в камере.

Следующий вариант осуществления камеры для пиролиза представлен на фиг. 17. Филаментный пиролизер 1712 включает держатель образца 1713 с резистивным нагревающим элементом 1714 в форме проволоки, намотанной вокруг открытого пространства, определяемого держателем образца 1713. Необязательно, нагретый элемент может вращаться вокруг оси 1715 (как указано стрелкой 1716) для переворачивания материала, который включает целлюлозный материал, в держателе образца 1713. Пространство 1718, определяемое ограждением 1719, поддерживается при температуре выше комнатной температуры, например от 200 до 250°C. При обычном применении газ-носитель, например инертный газ или окислительный или восстановительный газ, двигается в поперечном направлении через держатель образца 1713, в то время как рестриктивный нагревающий элемент вращается и нагревается до желаемой температуры, например 325°C. После соответствующего периода времени, например от 5 до 10 мин, пиролизованный материал удаляется из держателя образца. Систему, представленную на фиг. 17, можно масштабировать и делать непрерывной. Например, вместо проволоки в качестве нагревательного элемента последний может представлять собой винт винтового транспортера. Материал может постоянно попадать в держатель образца, сталкиваясь с нагретым винтом, который осуществляет пиролиз материала. В то же время винт может выталкивать пиролизованный материал из держателя образца, обеспечивая вхождение нового непиролизованного материала.

Другой вариант осуществления камеры для пиролиза представлен на фиг. 18, на которой показан пиролизер по точке Кюри 1820, который включает камеру для образца 1821, в которой находится ферромагнитная фольга 1822. Камеру для образца 1821 окружает радиочастотная катушка 1823. Пространство 1824, определяемое ограждением 1825, поддерживается при температуре выше комнатной температуры, например от 200 до 250°C. При обычном применении газ-носитель двигается в поперечном направлении через держатель образца 1821, в то время как фольга 1822 подвергается индуктивному нагреванию применяемым радиочастотным полем для пиролиза материала при желаемой температуре.

Другой вариант осуществления камеры для пиролиза представлен на фиг. 19. Печной пиролизер 130 включает подвижный держатель образца 131 и печь 132. При обычном применении образец опускается (как указано стрелкой 137) в зону нагрева 135 печи 132, в то время как газ-носитель заполняет кожух 136 и двигается в поперечном направлении через держатель образца 131. Образец нагревается до желаемой температуры в течение желательного периода времени для получения пиролизованного продукта. Пиролизованный продукт удаляется из пиролизера путем поднятия держателя образца (как указано стрелкой 134).

В определенных вариантах осуществления, как показано на фиг. 20, целлюлозную мишень 140 можно подвергать пиролизу путем обработки мишени, которая содержится в вакуумной камере 141, лазерным излучением, например излучением, имеющим длину волны приблизительно от 225 до приблизительно 1500 нм. Например, мишень можно разрушать при 266 нм с использованием четвертой гармонической волны лазера Nd-YAG (Spectra Physics, GCR170, San Jose, Calif). Показанная оптическая конфигурация позволяет практически монохроматическому свету 143, генерированному лазером 142, направляться с использованием зеркал 144 и 145 на мишень после прохождения через линзу 146 в вакуумной камере 141. Как правило, давление в вакуумной камере поддерживается на уровне менее 10^{-6} мм рт. ст. В

некоторых вариантах осуществления используют инфракрасное излучение, например излучение из лазера Nd-YAG, составляющее 1,06 мкм. В таких вариантах осуществления с целлюлозным материалом можно смешивать чувствительный к инфракрасному излучению краситель с получением целлюлозной мишени. Инфракрасный краситель может усиливать нагревание целлюлозного материала. Разрушение лазером описано Blanchet-Fincher et al. в патенте США 5942649.

Ссылаясь на фиг. 21, в некоторых вариантах осуществления целлюлозный материал может подвергаться мгновенному пиролизу путем покрытия вольфрамовой нити 150, такой как вольфрамовая нить от 5 до 25 мм, желаемым целлюлозным материалом, в то время как материал содержится в вакуумной камере 151. Для обеспечения пиролиза через нить пропускают ток, который вызывает быстрое нагревание нити в течение желаемого периода времени. Как правило, нагревание продолжают в течение секунд и затем нити дают возможность остыть. В некоторых вариантах осуществления нагревание проводят несколько раз для обеспечения желаемой степени пиролиза.

В определенных вариантах осуществления углеводсодержащий материал биомассы может нагреваться в отсутствие кислорода в реакторе с псевдоожиженным слоем. Если желательно, углеводсодержащая биомасса может иметь относительно тонкие поперечные срезы и может включать любые из волокнистых материалов, описанных в настоящем документе, для эффективного переноса тепла. Материал можно нагревать путем теплообмена от горячих металлических или керамических, например стеклянных, гранул или песка в реакторе и полученную пиролизованную жидкость или масло можно транспортировать в центральную очистительную установку для получения сгораемых топлив или других полезных продуктов.

В некоторых вариантах осуществления облучение материала биомассы, например, пучком частиц, таких как электроны, перед пиролизом может снизить температуру пиролиза, обеспечивая меньший расход энергии в процессе пиролиза.

Окисление.

Для переработки исходного сырья из широкого множества различных источников, чтобы экстрагировать из сырья полезные вещества и получить частично разрушенный органический материал, который служит в качестве входящего потока для дальнейших стадий и/или последовательностей переработки, можно использовать одну или несколько последовательностей окислительной переработки.

Вновь ссылаясь на фиг. 8, в одном способе первый материал 2, который включает целлюлозу, имеющую первую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N1}$) и имеющую первое содержание кислорода ($^{T}O_{1}$), подвергают окислению, например, нагреванием первого материала в трубчатой печи в потоке воздуха или обогащенного кислородом воздуха с получением второго материала 3, который включает целлюлозу, имеющую вторую среднечисленную молекулярную массу ($^{T}M_{N2}$) и имеющую второе содержание кислорода ($^{T}O_{2}$) ниже, чем первое содержание кислорода ($^{T}O_{1}$). Второй материал (или в определенных вариантах осуществления первый и второй материалы) можно, например, смешивать со смолой, такой как расплавленная термопластическая смола, или с микроорганизмом с получением композита 4, имеющего желаемые механические свойства, или топлива 5.

Такие материалы также можно комбинировать с твердым веществом и/или жидкостью. Например, жидкость может быть в форме раствора, а твердое вещество может быть в форме частиц. Жидкость и/или твердое вещество могут включать микроорганизм, например бактерию и/или фермент. Например, бактерия и/или фермент могут воздействовать на целлюлозный или лигноцеллюлозный материал, продуцируя топливо, такое как этанол, или сопродукт, такой как белок. Топлива и сопродукты описаны в FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES, USSN 11/453951, поданной 15 июня 2006 г. Полное содержание каждой из указанных выше заявок включено в настоящее описание посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления вторая среднечисленная молекулярная масса не более чем на 97% ниже первой среднечисленной молекулярной массы, например не более чем на 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12,5, 10,0, 7,5, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5, 2,0 или не более чем на 1,0% ниже первой среднечисленной молекулярной массы. Величина снижения молекулярной массы зависит от применения.

В некоторых вариантах осуществления, в которых материалы используют для получения топлива или сопродукта, исходная среднечисленная молекулярная масса (перед окислением) составляет приблизительно от 200000 до приблизительно 3200000, например приблизительно от 250000 до приблизительно 1000000 или приблизительно от 250000 до приблизительно 700000, и среднечисленная молекулярная масса после пиролиза составляет приблизительно от 50000 до приблизительно 200000, например приблизительно от 60000 до приблизительно 150000 или приблизительно от 70000 до приблизительно 125000. Однако в некоторых вариантах осуществления, например после экстенсивного окисления, среднечисленная молекулярная масса может составлять приблизительно менее чем 10000 или даже приблизительно менее чем 5000.

В некоторых вариантах осуществления второе содержание кислорода по меньшей мере приблизительно на 5% превышает первое содержание кислорода, например превышает на 7,5, 10,0, 12,5, 15,0 или 17,5%. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления второе содержание кислорода по меньшей мере приблизительно на 20% превышает содержание кислорода в первом материале. Содержание кислорода измеряют элементным анализом путем пиролиза образца в печи, работающей при 1300°C

или выше. Пригодным устройством для элементного анализа является анализатор LECO CHNS-932 с печью для высокотемпературного пиролиза VTF-900.

В некоторых вариантах осуществления окисление первого материала 200 не приводит к существенному изменению кристалличности целлюлозы. Однако в некоторых случаях, например после чрезмерного окисления, второй материал имеет целлюлозу, обладающую кристалличностью ($^{T}C_2$) ниже кристалличности ($^{T}C_1$) целлюлозы первого материала. Например, ($^{T}C_2$) может быть ниже, чем ($^{T}C_1$), приблизительно более чем на 5%, например на 10, 15, 20 или даже 25%. Это может быть желательным для повышения растворимости материалов в жидкости, такой как жидкость, которая включает бактерию и/или фермент.

В некоторых вариантах осуществления исходный индекс кристалличности (перед окислением) составляет приблизительно от 40 до приблизительно 87,5%, например приблизительно от 50 до приблизительно 75% или приблизительно от 60 до приблизительно 70%, и индекс кристалличности после окисления составляет приблизительно от 30 до приблизительно 75%, например приблизительно от 35 до приблизительно 70% или приблизительно от 37,5 до приблизительно 65%. Однако в определенных вариантах осуществления, например после экстенсивного окисления, индекс кристалличности может составлять менее чем 5%. В некоторых вариантах осуществления материал после окисления является, по существу, аморфным.

Без связи с какой-либо конкретной теорией, полагают, что окисление повышает количество образующих водородные связи групп на целлюлозе, таких как гидроксильные группы, альдегидные группы, группы кетонов, группы карбоновых кислот или ангидридные группы, которые могут повысить ее способность к диспергированию и/или ее растворимость (например, в жидкости). Для дальнейшего повышения способности к диспергированию в смоле смола может включать компонент, который включает образующие водородные связи группы, такие как одна или несколько ангидридных групп, групп карбоновых кислот, гидроксильных групп, амидных групп, аминогрупп или смесей любых из этих групп. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления компонент включает полимер, сополимеризованный с малеиновым ангидридом и/или имеющий привитый малеиновый ангидрид. Такие материалы доступны от Dupont под торговым названием FUSABOND®.

Как правило, окисление первого материала 200 происходит в окислительной среде. Например, окисления можно достигать с помощью пиролиза в окислительной среде или ему может способствовать пиролиз в окислительной среде, такой как воздух или аргон, обогащенный воздухом. Чтобы способствовать окислению, к материалу перед окислением или в процессе окисления можно добавлять различные химические вещества, такие как окислители, кислоты или основания. Например, перед окислением можно добавлять пероксид (например, бензоилпероксид).

Системы окисления.

На фиг. 22 представлена технологическая схема 5000, которая включает различные стадии в системе окислительной предварительной обработки сырья. На первой стадии 5010 из источника исходного материала подается сухое сырье. Источник исходного материала может включать, например, платформу или контейнер для хранения, которые соединены с совмещенным реактором для окисления через конвейерную ленту или другое устройство для транспортировки сырья.

Как описано выше, перед доставкой в реактор для окисления сухое сырье из источника исходного материала может быть предварительно переработанным. Например, если сырье получено из растительных источников, определенные части растительного материала могут удаляться перед сбором растительного материала и/или перед доставкой растительного материала в устройство для транспортировки сырья. Альтернативно или дополнительно, сырье биомассы можно подвергать механической переработке (например, для снижения средней длины волокон в сырье) перед доставкой в реактор для окисления.

После механической переработки 5020 сырье 5030 транспортируется в систему для перемешивания, которая подает воду 5150 в сырье в процессе механического перемешивания. Объединение воды с переработанным сырьем на стадии перемешивания 5040 приводит к водной суспензии 5050 сырья, которую затем можно обрабатывать одним или несколькими окислителями.

Как правило, в смесь добавляют 1 л воды на каждые 0,02-1,0 кг сухого сырья. Соотношение сырья и воды в смеси зависит от источника сырья и конкретных окислителей, используемых далее в процессе в целом. Например, при обычных промышленных последовательностях переработки лигноцеллюлозной биомассы водная суспензия 5050 сырья включает приблизительно от 0,5 до приблизительно 1,0 кг сухой биомассы на 1 л воды.

В некоторых вариантах осуществления также на стадии перемешивания сырья 5040 в суспензию сырья может добавляться одна или несколько защищающих волокна добавок 5170. Защищающие волокна добавки способствуют снижению деградации определенных типов волокон биомассы (например, целлюлозных волокон) в процессе окисления сырья. Защищающие волокна добавки можно использовать, например, если желаемый продукт переработки лигноцеллюлозного сырья включает целлюлозные волокна. Иллюстративные защищающие волокна добавки включают соединения магния, такие как гидроксид магния. Концентрации защищающих волокна добавок в суспензии 5050 сырья могут составлять, например, от 0,1 до 0,4% сухой массы сырья биомассы.

В определенных вариантах осуществления водную суспензию 5050 сырья можно подвергать необязательной экстракции 5180 органическим растворителем для удаления из суспензии нерастворимых в воде веществ. Например, экстракция суспензии 5050 одним или несколькими органическими растворителями приводит к очищенной суспензии и потоку органических отходов 5210, который включает нерастворимые в воде материалы, такие как жиры, масла и другие неполярные вещества на основе углеводородов. Пригодные растворители для проведения экстракции суспензии 5050 включают, например, различные спирты, углеводороды и галогенуглеводороды.

В некоторых вариантах осуществления водную суспензию 5050 сырья можно подвергать необязательной термической обработке 5190 для дальнейшей подготовки сырья к окислению. Пример термической обработки включает нагревание суспензии сырья в присутствии сжатого пара. В волокнистом сырье биомассы сжатый пар обеспечивает набухание волокон, экспонируя большую часть поверхностей волокон водному растворителю и окислителям, которые подаются на последующих стадиях переработки.

В определенных вариантах осуществления водную суспензию сырья 5050 можно подвергать необязательной обработке основными веществами 5200. Обработка одним или несколькими основными веществами может облегчить отделение лигнина от целлюлозы в лигноцеллюлозном сырье биомассы, тем самым улучшая последующее окисление сырья. Иллюстративные основные вещества включают гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, такие как гидроксид натрия, гидроксид калия и гидроксид кальция. Как правило, можно использовать множество основных веществ, как правило, в концентрациях приблизительно от 0,01 до приблизительно 0,5% сухой массы сырья.

Водная суспензия 5050 сырья транспортируется (например, через встроенную в линию систему труб) в камеру, которая может представлять собой камеру для предварительной окислительной переработки или реактор для окисления. На стадии предварительной окислительной переработки 5060 в жидкую суспензию 5050 добавляется один или несколько окислителей 5160 с образованием окислительной среды. В некоторых вариантах осуществления, например, окислители 5160 могут включать пероксид водорода. Пероксид водорода можно добавлять в суспензию 5050 в качестве водного раствора и в соотношениях в диапазоне от 3 до 30-35 мас.% суспензии 5050. Пероксид водорода имеет ряд преимуществ в качестве окислителя. Например, водный раствор пероксида водорода является относительно недорогим, относительно химически стабильным и не является особенно вредным относительно других окислителей (и, таким образом, не требует обременительных процедур содержания и дорогостоящего защитного оборудования). Более того, пероксид водорода осуществляет разложение с образованием воды в процессе окисления сырья, так что очистка потока отходов является относительно несложной и недорогой.

В определенных вариантах осуществления окислители 5160 могут включать кислород (например, газообразный кислород) либо отдельно, либо в комбинации с пероксидом водорода. Газообразный кислород может барботировать суспензию 5050 в соотношениях в диапазоне от 0,5 до 10 мас.% суспензии 5050. Альтернативно или дополнительно, газообразный кислород также может подаваться в водную фазу при равновесии с суспензией 5050 (например, паровая головка над суспензией 5050). Газообразный кислород может подаваться либо в камеру для предварительной окислительной переработки, либо в реактор для окисления (или в оба) в зависимости от конфигурации системы для окислительной переработки. Как правило, например, парциальное давление кислорода в паре над суспензией 5050 превышает атмосферное давление кислорода и находится в диапазоне от 0,5 до 35 бар в зависимости от природы сырья.

Газообразный кислород можно подавать в чистой форме или он может быть смешан с одним или несколькими газами-носителями. Например, в некоторых вариантах осуществления воздух под высоким давлением предоставляет кислород в водяном паре. В определенных вариантах осуществления газообразный кислород может быть непрерывно предоставлен в паровой фазе для обеспечения того, чтобы в процессе переработки сырья концентрация кислорода в паре оставалась в определенных заданных пределах. В некоторых вариантах осуществления газообразный кислород может быть сначала подан в достаточной концентрации для окисления сырья, и затем сырье может транспортироваться в закрытую, находящуюся под давлением емкость (например, реактор для окисления) для переработки.

В определенных вариантах осуществления окислители 5160 могут включать образующийся кислород (например, радикалы кислорода). Как правило, образующийся кислород продуцируется, при необходимости, в реакторе для окисления или в камере, находящейся в гидравлическом сообщении с реактором для окисления, посредством одной или нескольких реакций разложения. Например, в некоторых вариантах осуществления образующийся кислород может образовываться при взаимодействии между NO и O_2 в смеси газов или в растворе. В определенных вариантах осуществления образующийся кислород может продуцироваться при разложении HOCl в растворе. Другие способы, с помощью которых может продуцироваться образующийся кислород, включают электрохимическое генерирование, например, в растворе электролитов.

Как правило, образующийся кислород является эффективным окислителем вследствие относительно высокой реакционной способности кислородных радикалов. Однако образующийся кислород также может быть относительно селективным окислителем. Например, когда лигноцеллюлозное сырье обрабатывается образующимся кислородом, преимущественно происходит селективное окисление лигнина относительно других компонентов сырья, таких как целлюлоза. В результате окисление сырья образую-

щимся кислородом обеспечивает способ селективного удаления фракции лигнина из определенных типов сырья. Как правило, для достижения эффективного окисления используют концентрации образующегося кислорода приблизительно от 0,5 до 5% сухой массы сырья.

Без связи с теорией полагают, что образующийся кислород реагирует с лигноцеллюлозным сырьем по меньшей мере по двум различным механизмам. В первом механизме образующийся кислород подвергается реакции присоединения к лигнину, приводя к частичному окислению лигнина, которое солюбилизирует лигнин в водном растворе. В результате солюбилизированный лигнин может быть удален из остальной части сырья путем промывания. Во втором механизме образующийся кислород разрушает бутановые поперечные сшивки и/или открывает ароматические кольца, которые соединены через бутановые поперечные сшивки. В результате растворимость водного раствора лигнина возрастает, способствуя отделению фракции лигнина от остальной части сырья путем промывания.

В некоторых вариантах осуществления окислители 5160 включают озон (O_3). Применение озона может вносить некоторые условия обращения с химическими реагентами в последовательности окислительной переработки. При чрезмерно энергичном нагревании водный раствор озона может быстро разложиться с потенциально неблагоприятными последствиями как для людей, являющихся операторами системы, так и для оборудования системы. Таким образом, озон, как правило, образуется в термически изолированной емкости с утолщенными стенками, отдельно от емкости, которая содержит суспензию сырья, и транспортируется к ней на соответствующей стадии способа.

Без связи с теорией полагают, что озон осуществляет разложение на кислород и радикалы кислорода и что за окислительные свойства озона ответственны радикалы кислорода (например, образующийся кислород) так, как описано выше. Озон, как правило, предпочтительно окисляет фракцию лигнина в лигноцеллюлозных материалах, оставляя фракцию целлюлозы относительно незатронутой.

Условия окисления сырья биомассы на основе озона, как правило, зависят от природы биомассы. Например, для целлюлозного и/или лигноцеллюлозного сырья эффективное окисление сырья обеспечивают концентрации озона от 0,1 до 20 г/м^3 сухого сырья. Как правило, содержание воды в суспензии 5050 составляет от 10 до 80 мас.% (например, от 40 до 60 мас.%). В процессе основанного на озоне окисления температура суспензии 5050 может поддерживаться от 0 до 100°C, чтобы избежать интенсивного разложения озона.

В некоторых вариантах осуществления суспензия 5050 сырья может быть обработана водным щелочным раствором, который включает один или несколько гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов, таких как гидроксид натрия, гидроксид калия и гидроксид кальция, и затем может быть обработана озонсодержащим газом в реакторе для окисления. Было выявлено, что этот процесс значительно увеличивает разложение биомассы в суспензии 5050. Как правило, например, концентрация ионов гидроксида в щелочном растворе составляет от 0,001 до 10 мас.% суспензии 5050. После смачивания сырья путем контакта со щелочным раствором в реактор для окисления подается озонсодержащий газ, где он контактирует с сырьем и окисляет его.

Окислители 5160 также могут включать другие вещества. В некоторых вариантах осуществления, например, в суспензию 5050 можно подавать окислители на основе галогена, такие как хлор и оксихлоридные вещества (например, гипохлорит). В определенных вариантах осуществления в суспензию 5050 можно подавать азотсодержащие окислители. Иллюстративные азотсодержащие окислители включают, например, NO и NO_2. Азотсодержащие вещества в суспензии 5050 также могут объединяться с кислородом, создавая дополнительные окислители. Например, как NO, так и NO_2 объединяются с кислородом в суспензии 5050 с образованием нитратных соединений, которые являются эффективными окислителями для сырья биомассы. Окислители на основе галогена и азота могут в некоторых вариантах осуществления обеспечивать отбеливание сырья биомассы в зависимости от природы сырья. Отбеливание может быть желательным для определенных получаемых из биомассы продуктов, которые экстрагируются на последующих стадиях переработки.

Другие окислители могут включать, например, различные пероксикислоты, пероксиуксусные кислоты, персульфаты, перкарбонаты, перманганаты, тетроксид осмия и оксиды хрома.

После стадии предварительной окислительной переработки 5060 суспензия 5050 сырья окисляется на стадии 5070. Если окислители 5160 добавляются к суспензии 5050 в реакторе для окисления, тогда окисление протекает в этом же реакторе. Альтернативно, если окислители 5160 добавляются к суспензии 5050 в камере для предварительной обработки, тогда суспензия 5050 транспортируется в реактор для окисления через сообщающую их систему труб. После попадания внутрь реактора для окисления окисление сырья биомассы продолжается под контролируемым набором окружающих условий. Как правило, например, реактор для окисления представляет собой цилиндрическую емкость, которая закрыта от внешней окружающей среды и находится под давлением. Возможна как циклическая, так и непрерывная работа, хотя окружающие условия, как правило, легче контролировать при поточных циклических действиях по переработке.

Окисление суспензии 5050 сырья, как правило, протекает в реакторе для окисления при повышенных температурах. Например, температура суспензии 5050 в реакторе для окисления, как правило, под-

держивается выше 100°C, например в диапазоне от 120 до 240°C. Для многих типов сырья биомассы окисление является особенно эффективным, если температура суспензии 5050 поддерживается от 150 до 220°C. Суспензию 5050 можно нагревать с использованием различных устройств для теплообмена. Например, в некоторых вариантах осуществления реактор для окисления контактирует с нагревательной баней, которая включает масло или расплавленные соли. В определенных вариантах осуществления серия теплообменных труб окружает реактор для окисления и контактирует с ним, и циркуляция горячей текучей среды в трубах нагревает суспензию 5050 в реакторе. Другие нагревательные устройства, которые можно использовать для нагревания суспензии 5050, включают, например, резистивные нагревательные элементы, индукционные нагреватели и микроволновые источники.

Время нахождения суспензии 5050 сырья в реакторе для окисления для переработки сырья можно варьировать, если желательно. Как правило, суспензия 5050 находится в реакторе при окислении от 1 до 60 мин. Для относительно мягкого материала биомассы, такого как лигноцеллюлозный материал, время нахождения в реакторе для окисления может составлять от 5 до 30 мин, например, при давлении кислорода в реакторе от 3 до 12 бар и при температуре суспензии от 160 до 210°C. Однако для других типов сырья время нахождения в реакторе для окисления может быть больше, например до 48 ч. Для определения соответствующего времени нахождения суспензии 5050 в реакторе для окисления аликвоты суспензии можно извлекать из реактора через определенные интервалы и анализировать для определения концентраций конкретных представляющих интерес продуктов, таких как сложные сахариды. Информацию о повышении концентраций определенных продуктов в суспензии 5050 как функции времени можно использовать для определения времени нахождения для конкретных классов материала сырья.

В некоторых вариантах осуществления в процессе окисления суспензии 5050 сырья можно проводить коррекцию pH суспензии путем добавления одного или нескольких химических веществ в реактор для окисления. Например, в определенных вариантах осуществления окисление протекает более эффективно в интервале pH приблизительно 9-11. Для поддержания pH в этом интервале в реактор для окисления могут подаваться такие вещества, как гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, карбонаты, аммиак и буферные растворы.

В процессе окисления может быть важной циркуляция суспензии 5050 для обеспечения достаточного контакта между окислителями 5160 и сырьем. Циркуляции суспензии можно достигать с использованием различных способов. Например, в некоторых вариантах осуществления реактор для окисления может быть оборудован устройством для механического перемешивания, которое включает лопасти крыльчатки или колесо с лопастями. В определенных вариантах осуществления реактор для окисления может представлять собой петлевой реактор, в котором водный растворитель, в котором суспендировано сырье, одновременно дренируется со дна реактора и рециркулирует в верхнюю часть реактора путем накачивания, тем самым обеспечивая, чтобы суспензия постоянно многократно перемешивалась и не застаивалась в реакторе.

После завершения окисления сырья суспензия транспортируется в устройство для разделения, где протекает стадия механического разделения 5080. Как правило, стадия механического разделения 5080 включает одну или несколько стадий фильтрации тонкой очистки с возрастанием степени очистки суспензии для механического разделения твердых и жидких составляющих.

Жидкая фаза 5090 отделяется от твердой фазы 5100, и после этого эти две фазы перерабатываются независимо. Твердая фаза 5100 необязательно может претерпевать стадию сушки 5120, например, в устройстве для сушки. Стадия сушки 5120 может включать, например, механическое распределение твердого материала на поверхности для сушки и выпаривание воды из твердой фазы 5100 путем осторожного нагревания твердого материала. После стадии сушки 5120 (или, альтернативно, без стадии сушки 5120) твердая фаза 5100 транспортируется для дальнейших стадий переработки 5140.

Жидкая фаза 5090 необязательно может подвергаться стадии сушки 5110 для уменьшения концентрации воды в жидкой фазе. В некоторых вариантах осуществления, например, стадия сушки 5110 может включать выпаривание, и/или дистилляцию, и/или экстракцию воды из жидкой фазы 5090 путем осторожного нагревания жидкости. Альтернативно или дополнительно, для удаления воды из жидкой фазы 5090 можно использовать один или несколько химических высушивающих реагентов. После стадии сушки 5110 (или, альтернативно, без стадии сушки 5110) жидкая фаза 5090 транспортируется для дальнейших стадий переработки 5130, которые могут включать различные стадии химической и биологической обработки, такие как химический и/или ферментативный гидролиз.

На стадии сушки 5110 образуется поток отходов 5220, водный раствор, который включает растворенные химические вещества, такие как кислоты и основания в относительно низких концентрациях. Обработка потока отходов 5220 может включать, например, нейтрализацию pH одной или несколькими минеральными кислотами или основаниями. В зависимости от концентрации растворенных солей в потоке отходов 5220 раствор может подвергаться частичной деионизации (например, путем пропускания потока отхода через ионообменную систему). Затем поток отходов, который включает, главным образом, воду, может рециркулировать в общем процессе (например, в виде воды 5150), может быть отведен к другому процессу или может быть выброшен.

Как правило, в случае лигноцеллюлозного сырья биомассы после стадии разделения 5070 жидкая фаза 5090 включает множество растворимых поли- и олигосахаридов, которые затем могут отделяться и/или восстанавливаться до сахаридов меньшей длины цепи путем дальнейших стадий переработки. Твердая фаза 5100, как правило, включает, главным образом, целлюлозу, например, с меньшими количествами образующихся из гемицеллюлозы и лигнина продуктов.

В некоторых вариантах осуществления окисление можно проводить при повышенной температуре в реакторе, таком как камера для пиролиза. Например, вновь ссылаясь на фиг. 17, материалы сырья могут окисляться в филаментном пиролизере 1712. При обычном использовании окисляющий газ-носитель, например воздух или смесь воздух/аргон, двигается в поперечном направлении через держатель образца 1713, в то время как рестриктивный нагревающий элемент вращается и нагревается до желаемой температуры, например 325°C. После соответствующего периода времени, например от 5 до 10 мин, окисленный материал удаляется из держателя образца. Систему, представленную на фиг. 17, можно масштабировать и делать непрерывной. Например, вместо проволоки в качестве нагревательного элемента нагревательный элемент может представлять собой винт винтового транспортера. Материал может непрерывно попадать в держатель образца, наталкиваясь на нагретый винт, который осуществляет пиролиз материала. В то же время винт может выталкивать окисленный материал из держателя образца, обеспечивая вхождение нового неокисленного материала.

Материалы сырья также могут окисляться в любой из систем для пиролиза, представленных на фиг. 18-20 и описанных выше в разделе "Системы для пиролиза".

Вновь ссылаясь на фиг. 21, материалы сырья могут быстро окисляться путем покрытия вольфрамовой нити 150, вместе с окислителем, таким как пероксид, желаемым целлюлозным материалом, в то время как материал находится в вакуумной камере 151. Для обеспечения окисления через нить пропускают ток, который вызывает быстрое нагревание нити в течение желаемого периода времени. Как правило, нагревание продолжают в течение нескольких секунд и затем нити дают остыть. В некоторых вариантах осуществления нагревание проводят несколько раз для обеспечения желаемой степени окисления.

Вновь ссылаясь на фиг. 12, в некоторых вариантах осуществления материалы сырья можно окислять с помощью звука и/или кавитации. Как правило, для достижения окисления материалы обрабатывают ультразвуком в окислительной среде, такой как вода, насыщенная кислородом или другим химическим окислителем, таким как пероксид водорода.

Вновь ссылаясь на фиг. 9 и 10, в определенных вариантах осуществления, чтобы способствовать окислению материалов сырья, используют ионизирующее излучение. Как правило, для достижения окисления материалы облучают в окислительной среде, такой как воздух или кислород. Например, для облучения материалов можно использовать гамма-излучение и/или облучение пучком электронов.

Другие способы.

Паровой взрыв можно применять отдельно без каких-либо способов, описанных в настоящем документе, или в комбинации с любым одним или несколькими из способов, описанных в настоящем документе.

На фиг. 23 показано общее представление всего процесса конвертирования источника волокна или сырья 400 в продукт 450, такой как этанол, с помощью способа, который включает дробление и паровой взрыв для получения волокнистого материала 401, который затем гидролизуют и конвертируют, например ферментируют, с образованием продукта. Источник волокна может быть конвертирован в волокнистый материал 401 рядом возможных способов, включая по меньшей мере один способ дробления и по меньшей мере один способ парового взрыва.

Например, один вариант включает дробление источника волокна с последующей необязательной стадией(ями) просеивания и необязательной дополнительной стадией(ями) дробления для получения раздробленного источника волокна 402, который затем может подвергаться паровому взрыву с образованием волокнистого материала 401. После процесса парового взрыва необязательно следует процесс извлечения волокон для удаления жидкостей или "раствора" 404, образовавшихся в процессе парового взрыва. Материал, образовавшийся после парового взрыва раздробленного источника волокна, может быть дополнительно раздроблен в необязательной дополнительной стадии(ях) дробления и/или необязательной стадии(ях) просеивания.

В другом способе волокнистый материал 401 сначала повергается паровому взрыву с образованием подвергнутого паровому взрыву источника волокна 410. Затем полученный подвергнутый паровому взрыву источник волокна подвергается необязательному способу извлечения волокон для удаления жидкостей или раствора. Затем полученный подвергнутый паровому взрыву источник волокна может быть подвергнут дроблению с получением волокнистого материала. Подвергнутый паровому взрыву источник волокна также может быть подвергнут одной или нескольким дополнительным стадиями просеивания и/или одной или нескольким необязательным дополнительным стадиям дробления. Способ дробления и парового взрыва источника волокна для получения раздробленного и подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала дополнительно рассмотрен ниже.

Перед дроблением или паровым взрывом источник волокна может быть нарезан на фрагменты или полосы материала типа конфетти. Процессы дробления протекают на материале в сухом состоянии (на-

пример, имеющем менее 0,25 мас.% поглощенной воды), в гидратированном состоянии или даже когда материал частично или полностью погружен в жидкость, такую как вода или изопропанол. Также способ необязательно может включать стадии сушки выходящего потока после парового взрыва или дробления для обеспечения дополнительных стадий сухого дробления или парового взрыва. Стадии дробления, просеивания и парового взрыва могут быть проведены в присутствии или в отсутствие различных химических растворов.

В способе парового взрыва источник волокна или раздробленный источник волокна контактируют с паром под высоким давлением, и пар диффундирует в структуры источника волокна (например, лигноцеллюлозные структуры). Затем пар конденсируется при высоком давлении, тем самым "смачивая" источник волокна. Влага в источнике волокна может осуществлять гидролиз любых ацетильных групп в источнике волокна (например, ацетильных групп во фракциях гемицеллюлозы), образуя органические кислоты, такие как уксусная и уроновая кислоты. Кислоты, в свою очередь, могут катализировать деполимеризацию гемицеллюлозы, высвобождение ксилана и ограниченных количеств глюкана. Затем, когда давление сбрасывается, "смоченный" источник волокна (или раздробленный источник волокна и т.д.) "взрывается". Конденсированная влага мгновенно испаряется из-за резкого снижения давления, и расширение водяного пара оказывает сдвиговое усилие на источник волокна (или раздробленный источник волокна и т.д.). Достаточное сдвиговое усилие приводит к механическому разрушению внутренних структур (например, лигноцеллюлозных структур) источника волокна.

Затем раздробленный и подвергнутый паровому взрыву волокнистый материал преобразуется в полезный продукт, такой как этанол. В некоторых вариантах осуществления волокнистый материал преобразуется в топливо. Одним из способов конвертирования волокнистого материала в топливо является гидролиз для получения поддающихся ферментации сахаров, 412, которые затем подвергают ферментации с образованием продукта. Также можно использовать другие способы конвертирования волокнистых материалов в топлива.

В некоторых вариантах осуществления перед смешиванием с микроорганизмом раздробленный и подвергнутый паровому взрыву волокнистый материал 401 стерилизуют для уничтожения каких-либо конкурирующих микроорганизмов, которые могут находиться на волокнистом материале. Например, волокнистый материал можно стерилизовать путем воздействия на волокнистый материал радиационного излучения, такого как инфракрасное излучение, ультрафиолетовое излучение или ионизирующее излучение, такое как гамма-излучение. Также микроорганизмы можно уничтожать с использованием химических стерилизующих средств, таких как отбеливатель (например, гипохлорит натрия), хлоргексидин или оксид этилена.

Одним из способов гидролиза раздробленного и подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала является использование целлюлаз. Целлюлазы представляют собой группу ферментов, которые действуют синергично, гидролизуя целлюлозу. Также можно использовать коммерчески доступный комплекс ферментов Accellerase® 1000, который содержит комплекс ферментов, которые расщепляют лигноцеллюлозную биомассу в поддающиеся ферментации сахара.

Согласно современному пониманию компоненты целлюлазы включают эндоглюканазы, экзоглюканазы (целлобиогидролазы) и β-глюкозидазы (целлобиазы). Синергизм между целлюлазными компонентами существует, когда гидролиз комбинацией двух или более компонентов превышает сумму видов активности, проявляемых отдельными компонентами. Общепринятый механизм действия целлюлазной системы (в частности, системы T.longibrachiatum) на кристаллическую целлюлозу состоит в том, что эндоглюканаза гидролизует внутренние β-1,4-гликозидные связи аморфных областей, тем самым увеличивая количество экспонированных не восстанавливающих концов. Затем экзоглюканазы отщепляют целлобиозные элементы с не восстанавливающих концов, которые, в свою очередь, гидролизуются β-глюкозидазами до отдельных глюкозных элементов. Существует несколько конфигураций как эндо-, так и экзоглюканаз, отличающихся стереоспецифичностью. Как правило, для оптимального гидролиза целлюлозы требуется синергическое действие компонентов в различных конфигурациях. Однако целлюлазы являются более склонными гидролизовать аморфные области целлюлозы. Существует линейная зависимость между кристалличностью и скоростями гидролиза, причем более высокие индексы кристалличности соответствуют более медленным скоростям гидролиза ферментом. Аморфные области целлюлозы гидролизуются с удвоенной скоростью относительно кристаллических областей. Гидролиз раздробленного и подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала может быть проведен с помощью любого способа гидролиза биомассы.

Паровой взрыв биомассы иногда приводит к образованию побочных продуктов, например токсических веществ, которые являются ингибирующими для активности микробов и ферментов. Таким образом, способ конвертирования раздробленного и подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала в топливо может необязательно включать стадию известкования перед ферментацией для осаждения некоторых из токсических веществ. Например, pH раздробленного и подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала можно повышать, чтобы оно превышало pH 10, добавлением гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) с последующей стадией снижения pH до приблизительно 5 добавлением H_2SO_4. Затем под-

вергнутый известкованию волокнистый материал можно использовать в таком виде без удаления осадка. Как показано на фиг. 23, необязательную стадию известкования проводят непосредственно перед стадией гидролиза раздробленного и подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала, но также предусматривается проведение стадии известкования после стадии гидролиза и перед стадией ферментации.

На фиг. 24 представлен пример устройства для парового взрыва 460. Устройство для парового взрыва 460 включает реакционную камеру 462, в которую помещается источник волокна и/или волокнистый материал через входное отверстие 464 для источника волокна. Реакционная камера закрывается путем закрытия клапана 465 входного отверстия источника волокна. Кроме того, реакционная камера включает отверстие для входа сжатого пара 466, которое включает паровой клапан 467. Кроме того, реакционная камера включает выходное отверстие для сброса давления взрыва 468, которое включает клапан 469 выходного отверстия, соединенный с циклоном 470 через соединительную трубу 472. Когда реакционная камера содержит источник волокна и/или раздробленный источник волокна и закрыта закрывающими клапанами 465, 467 и 469, в реакционную камеру 462 доставляется пар путем открытия клапана 467 входного отверстия для пара, дающего возможность пару выходить через входное отверстие для пара 466. После того как реакционная камера достигает заданной температуры, что может занимать приблизительно 20-60 с, начинается время выдерживания. Реакционная камера выдерживается при заданной температуре в течение желаемого времени выдерживания, которое, как правило, составляет приблизительно от 10 с до 5 мин. В конце периода выдерживания клапан выходного отверстия открывается, обеспечивая сброс давления взрыва. Процесс сброса давления взрыва продвигает содержимое реакционной камеры 462 из выходного отверстия для сброса давления взрыва 468, через соединительную трубу 472, в циклон 470. Затем подвергнутый паровому взрыву источник волокна или волокнистый материал выходит из циклона в форме суспензии в корзину для сбора 474, в то время как большая часть остаточного пара выходит из циклона в атмосферу через вентиляционное отверстие 476. Кроме того, устройство для парового взрыва включает выходное отверстие для промывания 478 с клапаном 479 выходного отверстия для промывания, соединенным с соединительной трубой 472. Клапан 479 выходного отверстия для промывания является закрытым в процессе использования устройства для парового взрыва 460 при паровом взрыве, но открытым в процессе промывания реакционной камеры 462.

Заданная температура реакционной камеры 462 предпочтительно составляет от 180 до 240°C или от 200 до 220°C. Время выдерживания предпочтительно составляет от 10 с до 30 мин, или от 30 с до 10 мин, или от 1 до 5 мин.

Поскольку процесс парового взрыва приводит к осадку в виде подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала, подвергнутый паровому взрыву волокнистый материал необязательно может подвергаться процессу извлечения волокон, где от подвергнутого паровому взрыву волокнистого материала отделяется "раствор". Эта стадия извлечения волокон является целесообразной, поскольку она обеспечивает процессы дальнейшего дробления и/или просеивания и может обеспечить конверсию волокнистого материала в топливо. Процесс выделения волокон проводят с использованием сетчатой ткани для отделения волокон от раствора. Кроме того, также могут быть включены процессы сушки для получения волокнистого материала или подвергнутого паровому взрыву источника волокна для последующей переработки.

Комбинирование устройств для облучения, пиролиза, обработки ультразвуком и/или окисления.

В некоторых вариантах осуществления может быть преимущественным комбинирование двух или более из отдельных устройств для облучения, обработки ультразвуком, пиролиза и/или окисления в единое гибридное устройство. С использованием такого гибридного устройства можно проводить несколько процессов рядом или даже одновременно, что имеет преимущество в увеличении производительности предварительной обработки и потенциальной экономии затрат.

Например, рассматриваются процессы облучения пучком электронов и обработки ультразвуком. Каждый отдельный процесс эффективен в отношении снижения средней молекулярной массы целлюлозного материала на порядок или более и на несколько порядков при последовательном проведении.

Процессы как облучения, так и обработки ультразвуком можно применять с использованием гибридного устройства для обработки пучком электронов/ультразвуком, как проиллюстрировано на фиг. 25. Гибридное устройство для обработки пучком электронов/ультразвуком 2500 изображено над пустой ванной (глубина ~3-5 см) для суспензии целлюлозного материала 2550, диспергированного в водной окислительной среде, такой как пероксид водорода или пероксид карбамида. Гибридное устройство 2500 имеет источник энергии 2510, который питает как излучатель электронного пучка 2540, так и рупоры для обработки ультразвуком 2530.

Излучатель электронного пучка 2540 генерирует пучки электронов, которые проходят через устройство для нацеливания пучка электронов 2545 для попадания на суспензию 2550, содержащую целлюлозный материал. Устройство для нацеливания пучка электронов может представлять собой сканнер, который пропускает луч на протяжении диапазона вплоть до приблизительно 6 футов в направлении, приблизительно параллельном поверхности суспензии 2550.

На любой стороне излучателя электронного пучка 2540 находятся рупоры для обработки ультра-

звуком 2530, которые доставляют энергию ультразвуковой волны к суспензии 2550. Рупоры для обработки ультразвуком 2530 заканчиваются съемной насадкой 2535, которая контактирует с суспензией 2550.

Рупоры для обработки ультразвуком 2530 имеют риск повреждения вследствие длительного остаточного воздействия облучения пучком электронов. Таким образом, рупоры могут быть защищены стандартным экраном 2520, например, изготовленным из свинца или содержащего тяжелый металл сплава, такого как металл Липовича, который является непроницаемым для излучения пучка электронов. Однако должны быть предприняты меры предосторожности, чтобы убедиться, что присутствие экрана не влияет на ультразвуковую энергию. Съемные наконечники 2535, которые сконструированы из того же материала, что и рупоры 2530, и присоединены к рупорам 2530, контактируют с целлюлозным материалом 2550 в процессе переработки и, как ожидается, могут быть повреждены. Таким образом, съемные наконечники 2535 сконструированы так, чтобы их было легко заменить.

Следующее преимущество такого одновременного процесса обработки пучком электронов и ультразвуком состоит в том, что эти два процесса имеют взаимодополняющие результаты. В случае облучения пучком электронов отдельно недостаточная доза может приводить к поперечному сшиванию некоторых из полимеров в целлюлозном материале, которое снижает эффективность процесса деполимеризации в целом. Также для достижения степени деполимеризации, сходной со степенью деполимеризации, достигаемой с использованием облучения пучком электронов и обработки ультразвуком по отдельности, можно использовать более низкие дозы облучения пучком электронов и/или облучения ультразвуком. Устройство для облучения пучком электронов также можно комбинировать с одним или несколькими из высокочастотных ротор-статорных устройств, которые можно использовать в качестве альтернативы устройствам для обработки ультразвуком.

Также возможны другие комбинации устройств. Например, устройство для облучения ионизирующим излучением, которое генерирует гамма-излучение, испускаемое, например, из таблеток ^{60}Co, можно комбинировать с источником электронного пучка и/или источником ультразвуковой волны. В этом случае требования к экранированию могут быть более строгими.

Устройства для радиационного облучения для предварительной обработки биомассы, рассмотренные выше, также можно комбинировать с одним или несколькими устройствами, которые осуществляют одну или несколько последовательностей переработки пиролизом. Такая комбинация также может иметь преимущество в высокой производительности. Тем не менее, необходима предосторожность, поскольку могут быть противоположные требования между некоторыми способами радиационного облучения и пиролизом. Например, устройства для облучения ультразвуком могут требовать, чтобы сырье было погружено в жидкую окислительную среду. С другой стороны, как рассмотрено выше, для образца сырья, подвергающегося пиролизу, может быть преимущественным, чтобы оно имело конкретное содержание влаги. В этом случае новые системы автоматически измеряют и проводят мониторинг конкретного содержания влаги и регулируют его. Кроме того, некоторые или все из указанных выше устройств, особенно устройство для пиролиза, можно комбинировать с устройством для окисления, как рассмотрено выше.

Основные способы.

Ферментация.

Как правило, различные микроорганизмы могут продуцировать ряд полезных продуктов, таких как топливо, путем воздействия на предварительно обработанный материал биомассы, например ферментацией. Например, спирты, органические кислоты, углеводороды, водород, белки или смеси любых из этих материалов могут быть продуцированы ферментацией или другими процессами.

Микроорганизм может представлять собой природный микроорганизм или полученный способами инженерии микроорганизм. Например, микроорганизм может представлять собой бактерию, например целлюлолитическую бактерию, гриб, например дрожжи, растение или одноклеточный организм, например водоросли, простейшие или подобные грибам одноклеточные организмы, например слизистую плесень. Когда организмы являются совместимыми, можно использовать смеси организмов.

Чтобы способствовать разрушению материалов, которые включают целлюлозу, можно использовать один или несколько ферментов, например целлюлолитический фермент. В некоторых вариантах осуществления материалы, которые включают целлюлозу, сначала обрабатывают ферментом, например комбинируя материал и фермент в водном растворе. Затем этот материал можно комбинировать с микроорганизмом. В других вариантах осуществления комбинирование материалов, которые включают целлюлозу, один или несколько ферментов и микроорганизм, проводят одновременно, например, путем комбинирования в водном растворе.

Также, чтобы способствовать разрушению материалов, которые включают целлюлозу, материалы после облучения можно обрабатывать нагреванием, химическим реагентом (например, минеральной кислотой, основанием или сильным окислителем, таким как гипохлорит натрия) и/или ферментом.

В процессе ферментации сахара, высвобождающиеся на стадии целлюлолитического гидролиза или осахаривания, ферментируются, например, в этанол ферментирующим микроорганизмом, таким как дрожжи. Пригодные ферментирующие микроорганизмы способны преобразовывать углеводы, такие как глюкоза, ксилоза, арабиноза, манноза, галактоза, олигосахариды или полисахариды, в продукты фермен-

тации. Ферментирующие микроорганизмы включают штаммы рода Sacchromyces spp. например Sacchromyces cerevisiae (пекарские дрожжи), Saccharomyces distaticus, Saccharomyces uvarum; род Kluyveromyces, например виды Kluyveromyces marxianus, Kluyveromyces fragilis; род Candida, например Candida pseudotropicalis и Candida brassicae, Pichia stipitis (родственник Candida shehatae, род Clavispora, например виды Clavispora lusitaniae и Clavispora opuntiae, род Pachysolen, например виды Pachysolen tannophilus, род Bretannomyces, например вид Bretannomyces clausenii (Philippidis, G.P., 1996, Cellulose bioconversion technology, Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212). В конкретных вариантах осуществления, например, когда присутствует ксилоза, для ферментации используют Pichia stipitis (ATCC 66278).

Коммерчески доступные дрожжи включают, например, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red (доступные от Red Star/Lesaffre, США) FALI® (доступные от Fleischmann's Yeast, отделения Burns Philip Food Inc., США), SUPERST ART® (доступные от Alltech, в настоящее время Lallemand), GERT STRAND® (доступные от Gert Strand AB, Швеция) и FERMOL® (доступные от DSM Specialties).

Бактерии, которые могут осуществлять ферментацию биомассы в этанол и другие продукты, включают, например, Zymomonas mobilis и Clostridium thermocellum (Philippidis, 1996, выше). Leschine et al. (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2002, 52, 1155-1160) выделили анаэробные, мезофильные, целлюлолитические бактерии из лесной почвы, Clostridium phytofermentans sp. nov., которые преобразуют целлюлозу в этанол.

Ферментацию биомассы в этанол и другие продукты можно проводить с использованием определенных типов термофильных или генетически сконструированных микроорганизмов, таких как виды Thermoanaerobacter, включая T.mathranii, и виды дрожжей, такие как виды Pichia. Примером штамма T.mathranii является A3M4, описанный Sonne-Hansen et al. в (Applied Microbiology and Biotechnology, 1993, 38, 537-541) или Ahring et al. в (Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119). Другие генетически сконструированные микроорганизмы рассмотрены в патенте США 7192772.

Для ферментации или конверсии можно использовать дрожжи и бактерии Zymomonas. Оптимальный pH для дрожжей составляет приблизительно от 4 до 5, в то время как оптимальный pH для Zymomonas составляет приблизительно от 5 до 6. Обычное время ферментации составляет приблизительно от 24 до 96 ч при температурах в диапазоне от 26 до 40°C, однако термофильные микроорганизмы предпочитают более высокие температуры.

Ферменты, которые разрушают биомассу, такую как целлюлоза, до более низкомолекулярных углеводсодержащих материалов, таких как глюкоза, в процессе осахаривания называют целлюлолитическими ферментами или целлюлазами. Эти ферменты могут представлять собой комплекс ферментов, которые действуют синергично, деградируя кристаллическую целлюлозу. Примеры целлюлолитических ферментов включают эндоглюканазы, целлобиогидролазы и целлобиазы (β-глюкозидазы). Целлюлозный субстрат первоначально гидролизуется эндоглюканазами в случайных областях, продуцируя олигомерные промежуточные соединения. Впоследствии такие промежуточные соединения являются субстратами для экзорасщепляющих глюканаз, таких как целлобиогидролаза, с образованием целлобиозы, отщепляемой от концов полимера целлюлозы. Целлобиоза представляет собой растворимый в воде связанный β-1,4-связью димер глюкозы. Наконец, целлобиаза расщепляет целлобиозу с образованием глюкозы.

Целлюлаза способна осуществлять деградацию биомассы и может иметь грибное или бактериальное происхождение. Пригодные ферменты включают целлюлазы из родов Bacillus, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium, Chrysosporium и Trichoderma и включают виды Humicola, Coprinus, Thielavia, Fusarium, Myceliophthora, Acremonium, Cephalosporium, Scytalidium, Penicillium или Aspergillus (см., например, EP 458162), особенно целлюлазы, продуцируемые штаммами, выбранными из видов Humicola insolens (переклассифицированного как Scytalidium thermophilum, см., например, патент США 4435307), Coprinus cinereus, Fusarium oxysporum, Myceliophthora thermophila, Meripilus giganteus, Thielavia terrestris, Acremonium sp., Acremonium persicinum, Acremonium acremonium, Acremonium brachypenium, Acremonium dichromosporum, Acremonium obclavatum, Acremonium pinkertoniae, Acremonium roseogriseum, Acremonium incoloratum и Acremonium furatum; предпочтительно из видов Humicola insolens DSM 1800, Fusarium oxysporum DSM 2672, Myceliophthora thermophila CBS 117.65, Cephalosporium sp. RYM-202, Acremonium sp. CBS 478.94, Acremonium sp. CBS 265.95, Acremonium persicinum CBS 169.65, Acremonium acremonium AHU 9519, Cephalosporium sp. CBS 535.71, Acremonium brachypenium CBS 866.73, Acremonium dichromosporum CBS 683.73, Acremonium obclavatum CBS 311.74, Acremonium pinkertoniae CBS 157.10, Acremonium roseogriseum CBS 134.56, Acremonium incoloratum CBS 146.62 и Acremonium furatum CBS 299.70H. Целлюлолитические ферменты также можно получать из Chrysosporium, предпочтительно штамма Chrysosporium lucknowense. Кроме того, можно использовать Trichoderma (в частности, Trichoderma viride, Trichoderma reesei и Trichoderma koningii), алкалофильные Bacillus (см., например, патент США 3844890 и EP 458162) и Streptomyces (см., например, EP 458162). Бактерия Saccharophagus degradans продуцирует смесь ферментов, способных осуществлять деградацию ряда целлюлозных материалов, и ее также можно использовать в этом процессе.

Также из почвы выделены анаэробные целлюлолитические бактерии, например новые целлюлоли-

тические виды Clostiridium, Clostridium phytofermentans sp. nov. (см. Leschine et. al., International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology (2002), 52, 1155-1160).

Также можно использовать целлюлолитические ферменты, полученные с использованием рекомбинантной технологии (см., например, WO 2007/071818 и WO 2006/110891).

Другие ферменты и составы ферментов, которые можно использовать, рассмотрены в опубликованных патентных заявках США № 2006/0008885 и 2006/0068475 и в заявке PCT № WO 2006/128304.

Используемые целлюлолитические ферменты можно получать ферментацией указанных штаммов микроорганизмов на питательной среде, содержащей пригодные источники углерода и азота и неорганические соли, с использованием способов, известных в данной области (см., например, Bennett, J.W. и LaSure, L. (eds.), More Gene Manipulations in Fungi, Academic Press, CA 1991). Пригодные среды доступны от коммерческих поставщиков, и их можно получать согласно опубликованным составам (например, в каталогах American Type Culture Collection). Диапазоны температур и другие условия, пригодные для выращивания и продукции целлюлазы, известны в данной области (см., например, Bailey, J.E. и Ollis, D.F., Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill Book Company, NY, 1986).

Обработку целлюлозы целлюлазой обычно проводят при температурах от 30 до 65°C. Целлюлазы активны при диапазоне pH приблизительно от 3 до 7. Длительность стадии осахаривания может составлять вплоть до 120 ч. Дозировка целлюлазного фермента обеспечивает достаточно высокий уровень конверсии целлюлозы. Например, соответствующая дозировка целлюлазы, как правило, составляет от 5,0 до 50 единиц фильтровальной бумаги (FPU или ME) на 1 г целлюлозы. FPU является стандартной мерой, определяется и измеряется согласно Ghose (1987, Pure and Appl. Chem. 59:257-268).

В конкретных вариантах осуществления в качестве ферментной системы используется ферментный комплекс ACCELERASE® 1000 в дозировке 0,25 мл на 1 г субстрата. Ферментный комплекс ACCELERASE® 1000 представляет собой коктейль из множества ферментов с множеством видов активности, главным образом экзоглюконазы, эндоглюконазы, гемицеллюлазы и бета-глюкозидазы. Коктейль имеет минимальную эндоглюконазную активность 2500 CMC E/г и минимальную бета-глюкозидазную активность 400 pNPG E/г. pH коктейля составляет приблизительно от 4,8 до приблизительно 5,2. В других конкретных вариантах осуществления используемая ферментная система представляет собой смесь CELLUCLAST® 1.5L и Novozyme 188. Например, на каждый грамм субстрата можно использовать 0,5 мл CELLUCLAST® 1.5L и 0,1 мл Novozyme 188. Когда является желательной более высокая гемицеллюлазная (ксиланазная) активность, можно использовать OPTIMASH™ BG.

Можно использовать переносные ферментеры, как описано в предварительной патентной заявке США с серийным номером 60/832735, в настоящее время опубликованная международная заявка № WO 2008/011598.

Ферментация этанола.

Этанол представляет собой продукт ферментации. Ферментация представляет собой последовательность реакций, которая высвобождает энергию из органических молекул в отсутствие кислорода. При этом применении ферментации генерируется энергия, когда сахар конвертируется в этанол и диоксид углерода. Этим способом получают весь пищевой и более половины промышленного этанола. Конверсия кукурузы в этанол путем ферментации занимает множество стадий. Перед тем как может произойти ферментация, крахмал в кукурузе должен быть разрушен на простые сахара. Этого можно достигать, например, варкой кукурузы и добавлением ферментов альфа-амилазы и глюкоамилазы. Эти ферменты служат в качестве катализаторов для ускорения химических превращений. После получения простого сахара добавляют дрожжи. Дрожжи представляют собой одноклеточные грибы, которые питаются сахаром и осуществляют ферментацию. По мере утилизации дрожжами сахара они продуцируют спирт (этанол) и диоксид углерода. При ферментации этанол сохраняет большую часть энергии, которая первоначально была в сахаре, что объясняет, почему этанол является превосходным топливом.

Реакция ферментации отображается с помощью простого уравнения:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

Этанол можно получать из широкого множества доступных типов сырья. Топливный этанол можно получать из сельскохозяйственных культур, которые содержат крахмал, таких как кормовое зерно, продовольственное зерно, такое как кукуруза, и клубни, такие как картофель и сладкий картофель. Также для получения этанола можно использовать сельскохозяйственные культуры, содержащие сахар, такие как сахарная свекла, сахарный тростник и сладкое сорго. Кроме того, в этанол можно перерабатывать побочные продукты производства пищевых продуктов, такие как меласса, сырная сыворотка и целлюлозные материалы, включая траву и древесину, а также сельскохозяйственные остатки и остатки лесничества. Как рассмотрено выше, эти и другие типы сырья можно обрабатывать, как рассмотрено в настоящем описании, чтобы способствовать продукции этанола.

Конверсия крахмальных материалов.

На фиг. 26 и 27 представлены блок-схемы для процесса сухого и влажного измельчения соответственно и проиллюстрирована конверсия, например ферментация, кукурузных зерен в этанол и другие ценные сопродукты.

Ссылаясь, в частности, на фиг. 26, в некоторых вариантах осуществления процесс сухого измельчения для конверсии кукурузных зерен в этанол, например безводный этанол, который можно использовать в качестве топлива, например автомобильного или авиационного топлива, может начинаться с предварительной обработки высушенных кукурузных зерен любым одним или несколькими способами предварительной обработками, описанными в настоящем документе, такими как радиационное облучение, например любой один или несколько типов радиационного облучения, описанные в настоящем документе (например, пучок электронов, в котором каждый электрон имеет энергию приблизительно 5 МэВ, или пучок протонов, в котором энергия каждого протона составляет приблизительно 3-100 МэВ). После предварительной обработки кукурузные зерна можно растирать и/или дробить в порошок. Несмотря на то что один или несколько типов предварительной обработки, описанных в настоящем документе, можно применять после растирания и/или в любой момент времени в ходе процесса сухого измельчения, представленного на фиг. 26, предварительная обработка перед растиранием и/или дроблением может быть преимущественной, поскольку зерна являются значительно более ломкими после предварительной обработки, и в результате этого их легче растирать и/или дробить или на это может потребоваться меньше энергии. В некоторых вариантах осуществления выбранную предварительную обработку в процессе конверсии можно применять более одного раза, например, перед измельчением и затем после измельчения.

После растирания и/или дробления измельченные сухие зерна, необязательно, можно гидратировать добавлением измельченного материала в емкость, содержащую воду и, необязательно, гидратирующие средства, такие как поверхностно-активные вещества. Необязательно, такая реакционная емкость также может включать один или несколько ферментов, таких как амилаза, чтобы способствовать дальнейшему разрушению крахмальной биомассы, или реакционная емкость может содержать одну или несколько кислот, таких как минеральная кислота, например разбавленная серная кислота. Если используют емкость для гидратации, ее содержимое переливают в емкость для конверсии, например в емкость для ферментации, которая включает один или несколько микроорганизмов для конверсии, таких как один или несколько видов дрожжей, бактерий или смеси дрожжей и/или бактерий. Если емкость для гидратации не используют, измельченный материал может быть непосредственно загружен в емкость для конверсии, например для ферментации.

После конверсии оставшиеся твердые вещества удаляют и сушат с получением сухой барды (DDG), между тем как этанол отгоняют. В некоторых вариантах осуществления для конверсии используют термофильный микроорганизм и этанол непрерывно удаляют выпариванием, по мере его образования. Если желательно, отогнанный этанол можно полностью дегидратировать, например, путем пропускания водного этанола через слой цеолита или отгонкой с бензолом.

Ссылаясь, в частности, на фиг. 27, в некоторых вариантах осуществления процесс влажного измельчения для конверсии кукурузных зерен в безводный этанол начинается с предварительной обработки высушенных кукурузных зерен посредством одного или нескольких типов предварительной обработки, описанных в настоящем документе, таких как радиационное облучение, например посредством любого одного или нескольких типов радиационного облучения, описанных в настоящем документе (например, пучком электронов, в котором каждый электрон имеет энергию приблизительно 5 МэВ). После предварительной обработки кукурузные зерна погружают в разбавленную серную кислоту и осторожно перемешивают для разрушения кукурузных зерен на их составляющие. После погружения волокно, масло и зародышевые части фракционируют и сушат и затем комбинируют с твердыми веществами, оставшимися после дистилляции, с получением кукурузного глютенового корма (CGF). После удаления зародышей и волокон в некоторых вариантах осуществления отделяют глютен с получением кукурузной глютеновой муки (CGM). Оставшийся крахмал можно вновь (или в первый раз) предварительно обработать любым из типов предварительной обработки, описанных в настоящем документе, например, для уменьшения его молекулярной массы и/или для функционализации крахмала, чтобы он был более растворимым. В некоторых вариантах осуществления крахмал затем помещают в реакционную емкость, содержащую воду и, необязательно, гидратирующие средства, такие как поверхностно-активные вещества. Необязательно, реакционная емкость также может включать один или несколько ферментов, таких как амилаза, чтобы способствовать дальнейшему разрушению крахмала, или реакционная емкость может содержать одну или несколько кислот, таких как минеральная кислота, например разбавленная серная кислота. Как показано, осахаривание может происходить в нескольких емкостях, и затем содержимое конечной емкости можно переливать в емкость для конверсии, например емкость для ферментации, которая включает один или несколько микроорганизмов для конверсии, таких как один или несколько видов дрожжей или бактерий.

После конверсии этанол отгоняют. В некоторых вариантах осуществления для конверсии используют термофильный микроорганизм и этанол постоянно удаляют выпариванием по мере его образования. Если желательно, отогнанный этанол можно полностью дегидратировать, например, путем пропус-

кания водного этанола через слой цеолита.

Газификация.

В дополнение к применению пиролиза для предварительной обработки сырья пиролиз также можно использовать для переработки предварительно обработанного сырья для экстракции полезных материалов. В частности, можно использовать форму пиролиза, известную как газификация, для получения топливных газов, помимо различных других газообразных, жидких и твердых продуктов. Для проведения газификации предварительно обработанное сырье подается в камеру для пиролиза и нагревается до высокой температуры, как правило, 700°C или выше. Используемая температура зависит от ряда факторов, включая природу сырья и желаемые продукты.

Также, чтобы способствовать газификации, в камеру для пиролиза добавляют некоторые количества кислорода (например, в виде чистого газообразного кислорода и/или в виде воздуха) и пара (например, перегретого пара). Эти соединения реагируют с углеродсодержащим материалом сырья в многостадийной реакции с образованием смеси газов, называемой синтетическим газом (или "синтез-газом"). По существу, в ходе газификации в камеру для пиролиза подается ограниченное количество кислорода для обеспечения сгорания части материала сырья с образованием монооксида углерода и генерирования технологического тепла. Затем технологическое тепло может быть использовано для запуска второй реакции, которая преобразует дополнительный материал сырья в водород и монооксид углерода.

На первой стадии реакции в целом нагревание материала сырья приводит к углеродным остаткам, которые могут включать широкое множество различных соединений на основе углеводородов. Могут образовываться определенные летучие вещества (например, определенные газообразные углеводородные материалы), что приводит к снижению общей массы материала сырья. Затем на второй стадии реакции часть летучего материала, который образуется на первой стадии, реагирует с кислородом в реакции горения с образованием как монооксида углерода, так и диоксида углерода. В этой реакции горения высвобождается тепло, которое запускает третью стадию реакции. На третьей стадии диоксид углерода и пар (например, вода) реагируют с углеродными остатками, образовавшимися на первой стадии, с образованием монооксида углерода и газообразного водорода. Монооксид углерода также может реагировать с паром в реакции конверсии водяного пара с образованием диоксида углерода и дополнительного газообразного водорода.

Газификацию можно использовать в качестве основного процесса для получения продуктов непосредственно из предварительно обработанного сырья, например, для последующей транспортировки и/или продажи. Альтернативно или дополнительно, газификацию можно использовать в качестве вспомогательного процесса для получения топлива для всей системы переработки. Богатый водородом синтез-газ, который образуется в процессе газификации, можно сжигать, например, для генерирования электричества и/или технологического тепла, которое может быть направлено на применение в других частях системы переработки. В результате общая система переработки может быть, по меньшей мере частично, самообеспечивающейся. В процессе и/или после газификации также можно получить ряд других продуктов, включая пиролитические масла и газообразные вещества на основе углеводородов; их можно разделять и хранить или транспортировать, если желательно.

Для газификации предварительно обработанного сырья подходит множество различных камер для пиролиза, включая камеры для пиролиза, описанные в настоящем документе. В частности, системы реакторов с псевдоожиженным слоем, в которых предварительно обработанное сырье подвергают флюидизации в паре и кислороде/воздухе, обеспечивают относительно высокую производительность и прямое выделение продуктов. Твердые углеродные остатки, которые остаются после газификации в системе с псевдоожиженным слоем (или в других камерах для пиролиза), можно сжигать для генерирования дополнительного технологического тепла для запуска последующих реакций газификации. Синтез-газ можно преобразовывать с использованием способа Фишера-Тропша, который представляет собой катализируемую химическую реакцию, в которой синтез-газ конвертируется в жидкие спирты и углеводороды. Наиболее распространенные катализаторы основаны на железе и кобальте, хотя также используют никель и рутений.

В альтернативном процессе вместо химического катализатора для конвертирования синтез-газа можно использовать биопленку с получением жидкого топлива. Такой способ описан Coskata, Inc. В способе Coskata можно использовать любой из материалов биомассы, описанных в настоящем документе.

В некоторых вариантах осуществления облучение материала биомассы, например, пучком частиц, таких как электроны, перед газификацией может снизить температуру газификации, что приводит к меньшему расходу энергии в процессе газификации, и может привести к меньшему образованию углеродных остатков и смол, приводя к повышенному выходу синтез-газа.

Последующая переработка.

Дистилляция.

После ферментации полученные текучие среды можно подвергать дистилляции с использованием, например, "бражной колонны", для отделения этанола и других спиртов от большей части воды и остаточных твердых веществ. Пар, выходящий из бражной колонны, может представлять собой, например, 35 мас.% этанол, и он может подаваться в ректификационную колонну. Практически азеотропную смесь

(92,5%) этанола и воды из ректификационной колонны можно очищать до чистого (99,5%) этанола с использованием молекулярных сит паровой фазы. Осадок бражных колонн может быть направлен на первую ступень трехступенчатого испарителя. Обратный холодильник ректификационной колонны может обеспечить тепло для этой первой ступени. После первой ступени твердые вещества можно отделять с использованием центрифуги и сушить во вращающейся сушке. Часть (25%) продукта из центрифуги можно повторно использовать для ферментации, и остаток может быть отправлен на вторую и третью ступени испарителя. Большая часть конденсата испарителя может быть возвращена в процесс в виде довольно чистого конденсата, где его небольшая часть отделяется для обработки отработанной воды, чтобы предотвратить образование соединений с низкой температурой кипения.

Обработка отработанной воды.

Обработку отработанной воды используют для минимизации потребностей в добавочной воде на установке путем переработки воды для повторного применения на установке. Обработка отработанной воды также может давать топливо (например, отстой и биогаз), которое можно использовать для повышения общей эффективности процесса продукции этанола. Например, как более подробно описано ниже, отстой и биогаз можно использовать для генерирования пара и электричества, которые можно использовать в различных производственных процессах.

Отработанную воду первоначально прокачивают через сито (например, решетку) для удаления крупных частиц, которые собираются в мусорный контейнер. В некоторых вариантах осуществления крупные частицы отправляют на мусорные свалки. Дополнительно или альтернативно, крупные частицы сжигают для генерирования пара и/или электричества, как подробно описано ниже. Как правило, расстояние в решетке составляет от 1/4 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) (например, 1/2 дюйма (1,3 см)).

Затем отработанная вода стекает в емкость для уравновешивания, где концентрация органических соединений в отработанной воде уравновешивается в течение времени отстаивания. Как правило, время отстаивания составляет от 8 до 36 ч (например, 24 ч). В емкости расположена мешалка для перемешивания содержимого емкости. В некоторых вариантах осуществления для перемешивания содержимого емкости используют мешалки, расположенные по всей емкости. В определенных вариантах осуществления мешалка, по существу, перемешивает содержимое емкости для уравновешивания, так чтобы условия (например, концентрация и температура отработанной воды) по всей емкости были единообразными.

Первый насос перекачивает воду от емкости для уравновешивания через жидкостно-жидкостной теплообменник. Теплообменник регулируется (например, путем контроля скорости потока текучей среды через теплообменник), так чтобы отработанная вода, выходящая из теплообменника, имела желаемую температуру для анаэробной обработки. Например, желаемая температура для анаэробной обработки может составлять от 40 до 60°C.

После выхода из теплообменника отработанная вода попадает в один или несколько анаэробных реакторов. В некоторых вариантах осуществления концентрация отстоя в каждом анаэробном реакторе является такой же, как и общая концентрация отстоя в отработанной воде. В других вариантах осуществления анаэробный реактор имеет более высокую концентрацию отстоя, чем общая концентрация отстоя в отработанной воде.

В каждый анаэробный реактор, содержащий отработанную воду, отмеряют питательный раствор, содержащий азот и фосфор. Питательный раствор взаимодействует с отстоем в анаэробном реакторе с образованием биогаза, который может содержать 50% метана, и имеет теплоту сгорания приблизительно 12000 британских тепловых единиц, или Btu, на фунт (28000 кДж/кг). Биогаз выходит из каждого анаэробного реактора через вентиляционное отверстие и попадает в коллектор, где несколько потоков биогаза объединяются в единый поток. Компрессор перекачивает поток биогаза в паровой котел или двигатель внутреннего сгорания, как более подробно описано ниже. В некоторых вариантах осуществления компрессор также перекачивает единый поток биогаза через катализатор десульфуризации. Кроме того или альтернативно, компрессор может перекачивать единый поток биогаза через седиментационную ловушку.

Второй насос перекачивает анаэробный выходящий поток из анаэробных реакторов в один или несколько аэробных реакторов (например, реакторов для активного ила). В каждом аэробном реакторе расположен аэратор для перемешивания анаэробного выходящего потока, отстоя и кислорода (например, кислорода, содержащегося в воздухе). В каждом аэробном реакторе окисление клеточного материала в анаэробном выходящем потоке приводит к продукции диоксида углерода, воды и аммиака.

Аэробный выходящий поток перемещается (например, посредством силы тяжести) в сепаратор, где от обработанной воды отделяется отстой. Часть отстоя возвращается в один или несколько аэробных реакторов для создания повышенной концентрации отстоя в аэробных реакторах, тем самым способствуя аэробному разрушению клеточного материала в отработанной воде. Конвейер удаляет избыток отстоя из сепаратора. Как более подробно описано ниже, избыток отстоя используется в качестве топлива для генерирования пара и/или электричества.

Обработанная вода выкачивается из сепаратора в отстойник. Твердые вещества, диспергированные в обработанной воде, оседают на дно отстойника и впоследствии удаляются. После периода отстаивания обработанную воду выкачивают из отстойника через фильтр для тонкой очистки для удаления каких-

либо дополнительных твердых веществ, остающихся в воде. В некоторых вариантах осуществления в обработанную воду добавляют хлор для уничтожения патогенных бактерий. В некоторых вариантах осуществления для дальнейшей очистки обработанной воды используют один или несколько способов физико-химической сепарации. Например, обработанную воду можно прокачивать через реактор для абсорбции углем. В качестве другого примера обработанную воду можно прокачивать через реактор обратного осмоса.

В процессах, описанных в настоящем документе, когда в каком-либо из процессов используют воду, она может представлять собой бытовые сточные воды, например городские сточные воды или фекальные воды. В некоторых вариантах осуществления сточную или фекальную воду стерилизуют перед использованием. Стерилизацию можно проводить любым желаемым способом, например посредством облучения, паровой или химической стерилизации.

Сжигание отходов.

Продукция спирта из биомассы может приводить к образованию различных потоков побочных продуктов, пригодных для генерирования пара и электричества для использования в других частях установки. Например, пар, генерированный при сжигании потоков побочных продуктов, можно использовать в процессе дистилляции. В качестве другого примера электричество, генерированное сжиганием потоков побочных продуктов, можно использовать для питания генераторов электронных пучков и ультразвуковых преобразователей, используемых в предварительной обработке.

Побочные продукты, используемые для генерирования пара и электричества, образуются во множестве источников на протяжении всего процесса. Например, анаэробное расщепление отработанной воды дает биогаз с высоким содержанием метана и небольшое количество сточной биомассы (отстоя). В качестве другого примера твердые вещества после дистилляции (например, неконвертированный лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза, остающиеся после предварительной обработки и основных процессов) можно использовать в качестве топлива.

Биогаз отводится к двигателю внутреннего сгорания, соединенному с электрическим генератором, для генерирования электричества. Например, биогаз можно использовать в качестве источника топлива для двигателя на природном газе с электрозажиганием. В качестве другого примера биогаз можно использовать в качестве источника топлива для двигателя на природном газе с прямым впрыскиванием. В качестве другого примера биогаз можно использовать в качестве источника топлив для турбины внутреннего сгорания. Дополнительно или альтернативно, двигатель внутреннего сгорания может быть адаптирован для комбинированной конфигурации для производства электрической и тепловой энергии. Например, сбросное тепло от двигателей внутреннего сгорания можно использовать для обеспечения горячей водой или паром по всему производству.

Отстой и твердые вещества после дистилляции сжигают для нагревания воды, протекающей через теплообменник. В некоторых вариантах осуществления вода, протекающая через теплообменник, выпаривается и перегревается с образованием пара. В определенных вариантах осуществления пар используют в реакторе для предварительной обработки и при теплообмене в процессах дистилляции и выпаривания. Дополнительно или альтернативно, пар расширяется, питая многоступенчатую паровую турбину, соединенную с электрическим генератором. Пар, выходящий из паровой турбины, конденсируется охлаждающей водой и возвращается в теплообменник для повторного нагревания до пара. В некоторых вариантах осуществления скорость потока воды через теплообменник контролируется для обеспечения заданной выработки электричества из паровой турбины, соединенной с электрическим генератором. Например, в теплообменник можно добавлять воду, чтобы обеспечить работу паровой турбины выше пороговых условий (например, турбина вращается достаточно быстро для вращения электрического генератора).

Хотя были описаны некоторые варианты осуществления, возможны другие варианты осуществления.

В качестве примера, хотя биогаз описан как отводимый в двигатель внутреннего сгорания, соединенный с электрическим генератором, в определенных вариантах осуществления биогаз можно пропускать через установку для риформинга топлива для продукции водорода. Затем водород преобразуется в электричество посредством топливного элемента.

В качестве другого примера, хотя биогаз описан как сжигаемый отдельно от отстоя и твердых веществ после дистилляции, в определенных вариантах осуществления все сточные побочные продукты можно сжигать вместе с образованием пара.

Продукты/сопродукты.

Спирты.

Продуцированный спирт может представлять собой моногидроксиспирт, например этанол, или полигидроксиспирт, например этиленгликоль или глицерин. Примеры спиртов, которые могут продуцироваться, включают метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, например н-, втор- или трет-бутанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, глицерин или смеси таких спиртов.

Каждый из спиртов, продуцированных на установке, имеет коммерческую ценность в качестве промышленного сырья. Например, этанол можно использовать для изготовления лаков и отдушек. В ка-

честве другого примера метанол можно использовать в качестве растворителя, используемого в виде компонента в жидкости стеклоочистителя. В качестве другого примера бутанол можно использовать в пластификаторах, смолах, глазури и тормозных жидкостях.

Биоэтанол, продуцируемый на установке, является ценным в качестве ингредиента, используемого в пищевой промышленности и производстве напитков. Например, этанол, продуцируемый на установке, можно очищать до степени пищевого спирта и использовать в виде основного ингредиента в алкогольных напитках.

Биоэтанол, продуцируемый на установке, также имеет коммерческую ценность в качестве транспортного топлива. Применение этанола в качестве транспортного топлива может быть осуществлено с относительно небольшим вложением капитала от производителей и владельцев двигателей с электрозажиганием (например, изменение регулировки впрыска, соотношение топлива к воздуху и компоненты системы впрыска топлива). Многие производители автомобилей в настоящее время предлагают автомобили на гибком топливе, способные работать на смесях этанол/бензин, содержащих вплоть до 85 об.% этанола (например, стандартное оборудование на Chevy Tahoe 4×4).

Биоэтанол, продуцируемый на данной установке, можно использовать в качестве топлива для двигателей для улучшения экологических и экономических условий за пределами установки. Например, этанол, продуцируемый на данной установке и используемый в качестве топлива, может снизить выбросы парниковых газов из антропогенных источников (например, транспортных источников). В качестве другого примера этанол, продуцируемый на данной установке и используемый в качестве топлива для двигателей, также может заменить потребляемый бензин, очищенный из нефти.

Биоэтанол имеет более высокое октановое число, чем общепринятый бензин и, таким образом, его можно использовать для улучшения рабочих характеристик (например, для обеспечения более высоких степеней сжатия) двигателей с электрозажиганием. Например, небольшие количества (например, 10 об.%) этанола можно смешивать с бензином, чтобы он действовал в качестве повышающей октановое число добавки в топливе, используемом в двигателях с электрозажиганием. В качестве другого примера с бензином можно смешивать более высокие количества (например, 85 об.%) этанола для дальнейшего увеличения октанового числа и замены больших объемов бензина.

Стратегии биоэтанола рассмотрены, например, DiPardo в Journal of Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand (EIA Forecasts), 2002; Sheehan в Biotechnology Progress, 15:8179, 1999; Martin в Enzyme Microbes Technology, 31:274, 2002; Greer в BioCycle, 61-65, April 2005; Lynd в Microbiology and Molecular Biology Reviews, 66:3, 506-577, 2002; Ljungdahl et al., в патенте США 4292406 и Bellamy, в патенте США 4094742.

Органические кислоты.

Продуцированные органические кислоты могут включать монокарбоновые кислоты или поликарбоновые кислоты. Примеры органических кислот включают муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную, валериановую, капроновую, пальмитиновую, стеариновую, щавелевую, малоновую, янтарную, глутаровую, олеиновую, линолевую, гликолевую, молочную, γ-гидроксимасляную кислоты или смеси этих кислот.

Сопродукты.

Лигниновый остаток.

Как описано выше, лигнинсодержащие остатки после процессов основной и предварительной обработки имеют ценность в качестве топлива высокой/средней энергии, и их можно использовать для генерирования энергии и пара для использования в производственных процессах. Однако такие лигниновые остатки представляют собой новый тип твердого топлива, и существует небольшая потребность в нем вне пределов установки, и стоимость их сушки для транспортировки приводит только к снижению их потенциальной ценности. В некоторых случаях газификация остатков лигнина может преобразовывать их в более высокоценный продукт с меньшими затратами.

Другие сопродукты.

Клеточный материал, фурфурол и уксусная кислота идентифицированы в качестве потенциальных сопродуктов оборудования для переработки биомассы в топливо. Интерстициальный клеточный материал может быть ценным, однако он может требовать значительной очистки. Рынки сбыта фурфурола и уксусной кислоты являются актуальными, хотя мало вероятно, что они являются достаточно большими для того, чтобы поглотить продукцию полностью коммерческой промышленности переработки лигноцеллюлозы в этанол.

Примеры

Представленные ниже примеры предназначены для иллюстрации и не ограничивают существа настоящего изобретения.

Пример 1. Получение волокнистого материала из бумаги с многослойным покрытием.

Стапель массой 1500 фунтов (680 кг) из чистых картонных коробок для сока объемом полгалона (1,9 л), изготовленного из белого крафт-картона без печати, имеющего объемную плотность 20 фунт/фут^3 (0,32 г/см^3), получали от International Paper. Каждую картонную коробку складывали до плоского состояния и затем подавали в устройство для измельчения 3 hp Flinch Baugh со скоростью приблизительно от 15 до 20 фунтов/ч (6,8-9,1 кг/ч). Устройство для измельчения было оборудовано двумя 12-дюймовыми (30-см) вращающимися лезвиями, двумя фиксированными лезвиями и 0,30-дюймовым (0,8-см) разгрузочным ситом. Расстояние между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали на 0,10 дюйма (0,25 см). Выходящий из устройства материал для измельчения напоминал конфетти шириной от 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), длиной от 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) и толщиной, эквивалентной толщине исходного материала (приблизительно 0,075 дюймов (0,2 см)).

Похожий на конфетти материал подавали в резальное устройство с вращающимся ножом Munson, модель SC30. Модель SC30 оборудована четырьмя вращающимися лезвиями, четырьмя фиксированными лезвиями и разгрузочным ситом, имеющим отверстия 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали приблизительно на 0,020 дюйма (0,05 см). Резальное устройство с вращающимся ножом дробило похожие на конфетти фрагменты остриями лезвия, разрывая фрагменты и высвобождая волокнистый материал со скоростью приблизительно 1 фунт/ч (454 г/ч). Волокнистый материал имел площадь поверхности BET 0,9748±0,0167 м^2/г, пористость 89,0437% и объемную плотность (при 0,53 фунт/кв.дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1260 г/мл. Средняя длина волокон составляла 1,141 мм, и средняя ширина волокон составляла 0,027 мм, давая среднее L/D 42:1. Снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 25×, волокнистого материала представлен на фиг. 28.

Пример 2. Получение волокнистого материала из отбеленного крафт-картона.

Стапель массой 1500 фунтов (680 кг) из чистого отбеленного крафт-картона, имеющего объемную плотность 30 фунт/фут^3 (0,48 г/см^3), получали от International Paper. Материал складывали до плоского состояния и затем подавали в устройство для измельчения 3 hp Flinch Baugh со скоростью приблизительно от 15 до 20 фунтов/ч (6,8-9,1 кг/ч). Устройство для измельчения было оборудовано двумя 12-дюймовыми (30-см) вращающимися лезвиями, двумя фиксированными лезвиями и 0,30-дюймовым (0,8-см) разгрузочным ситом. Расстояние между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали на 0,10 дюйма (0,25 см). Выходящий из устройства материал для измельчения напоминал конфетти шириной от 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), длиной от 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) и толщиной, эквивалентной толщине исходного материала (приблизительно 0,075 дюймов (0,2 см)). Похожий на конфетти материал подавали в резальное устройство с вращающимся ножом Munson, модель SC30. Модель SC30 оборудована четырьмя вращающимися лезвиями, четырьмя фиксированными лезвиями и разгрузочным ситом, имеющим отверстия 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали приблизительно на 0,020 дюйма (0,05 см). Резальное устройство с вращающимся ножом дробило похожие на конфетти фрагменты остриями лезвия, разрывая фрагменты и высвобождая волокнистый материал со скоростью приблизительно 1 фунт/ч (454 г/ч). Волокнистый материал имел площадь поверхности BET 1,1316±0,0103 м^2/г, пористость 88,3285% и объемную плотность (при 0,53 фунт/кв.дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1497 г/мл. Средняя длина волокон составляла 1,063 мм, и средняя ширина волокон составляла 0,0245 мм, давая среднее L/D 43:1. Снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 25×, волокнистого материала представлен на фиг. 29.

Пример 3. Получение дважды раздробленного волокнистого материала из отбеленного крафт-картона.

Стапель массой 1500 фунтов (680 кг) из чистого отбеленного крафт-картона, имеющего объемную плотность 30 фунт/фут^3 (0,48 г/см^3), получали от International Paper. Материал складывали до плоского состояния и затем подавали в устройство для измельчения 3 hp Flinch Baugh со скоростью приблизительно от 15 до 20 фунтов/ч (6,8-9,1 кг/ч). Устройство для измельчения было оборудовано двумя 12-дюймовыми (30-см) вращающимися лезвиями, двумя фиксированными лезвиями и 0,30-дюймовым (0,8-см) разгрузочным ситом. Расстояние между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали на 0,10 дюйма (0,25 см). Выходящий из устройства для измельчения материал напоминал конфетти (см. выше). Похожий на конфетти материал подавали в резальное устройство с вращающимся ножом Munson, модель SC30. Разгрузочное сито имело отверстия 1/16 дюйма (0,16 см). Зазор между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали приблизительно на 0,020 дюйма (0,05). Резальное устройство с вращающимся ножом дробило похожие на конфетти фрагменты остриями лезвия, разрывая фрагменты и высвобождая волокнистый материал со скоростью приблизительно 1 фунт/ч (454 г/ч). Материал, полученный после первого дробления, снова подавали в ту же самую описанную

выше установку и снова дробили. Полученный волокнистый материал имел площадь поверхности BET 1,4408±0,0156 $м^2$/г, пористость 90,8998% и объемную плотность (при 0,53 фунт/кв.дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1298 г/мл. Средняя длина волокон составляла 0,891 мм, и средняя ширина волокон составляла 0,026 мм, давая среднее L/D 34:1. Снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 25×, волокнистого материала представлен на фиг. 30.

Пример 4. Получение трижды раздробленного волокнистого материала из отбеленного крафт-картона.

Стапель массой 1500 фунтов (680 кг) из чистого отбеленного крафт-картона, имеющего объемную плотность 30 фунт/$фут^3$ (0,48 г/$см^3$), получали от International Paper. Материал складывали до плоского состояния и затем подавали в устройство для измельчения 3 hp Flinch Baugh со скоростью приблизительно от 15 до 20 фунтов/ч (6,8-9,1 кг/ч). Устройство для измельчения было оборудовано двумя 12-дюймовыми (30-см) вращающимися лезвиями, двумя фиксированными лезвиями и 0,30-дюймовым (0,8-см) разгрузочным ситом. Расстояние между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали на 0,10 дюйма (0,25 см). Выходящий из устройства для измельчения материал напоминал конфетти (см. выше). Похожий на конфетти материал подавали в резальное устройство с вращающимся ножом Munson, модель SC30. Разгрузочное сито имело отверстия 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор между вращающимися и фиксированными лезвиями устанавливали приблизительно на 0,020 дюйма (0,05 см). Резальное устройство с вращающимся ножом дробило похожие на конфетти фрагменты краями лезвий. Материал, полученный после первого дробления, снова подавали в ту же самую описанную выше установку и сито заменяли ситом с отверстиями 1/16 дюйма (0,16 см). Материал дробили. Материал, полученный после второго дробления, снова подавали в ту же самую описанную выше установку и сито заменяли ситом с отверстиями 1/32 дюйма (0,08 см). Этот материал дробили. Полученный волокнистый материал имел площадь поверхности BET 1,6897±0,0155 $м^2$/г, пористость 87,7163% и объемную плотность (при 0,53 фунта/кв.дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1448 г/мл. Средняя длина волокон составляла 0,824 мм, и средняя ширина волокон составляла 0,0262 мм, давая среднее L/D 32:1. Снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 25×, волокнистого материала представлен на фиг. 31.

Пример 5. Получение уплотненного волокнистого материала из отбеленной крафт-бумаги без добавления связующего вещества.

Волокнистый материал получали согласно примеру 2. Приблизительно 1 фунтом (454 г) воды обрызгивали каждые 10 фунтов (4540 г) волокнистого материала. Волокнистый материал уплотняли с использованием пресса для гранулирования California Pellet Mill 1100, действующего при 75°C. Получали гранулы, имеющие объемную плотность в диапазоне приблизительно от 7 фунтов/$фут^3$ (0,11 г/$см^3$) до приблизительно 15 фунтов/$фут^3$ (0,24 г/$см^3$).

Пример 6. Получение уплотненного волокнистого материала из отбеленного крафт-картона со связующим веществом.

Волокнистый материал получали согласно примеру 2.

Приготавливали исходный раствор POLYOX™ WSR N10 (полиоксиэтилен) в воде в концентрации 2 мас.%.

Приблизительно 1 фунтом (454 г) воды обрызгивали каждые 10 фунтов (4540 г) волокнистого материала. Волокнистый материал уплотняли с использованием пресса для гранулирования California Pellet Mill 1100, действующего при 75°C. Получали гранулы, имеющие объемную плотность в диапазоне приблизительно от 15 фунтов/$фут^3$ (0,24 г/$см^3$) до приблизительно 40 фунтов/$фут^3$ (0,64 г/$см^3$).

Пример 7. Уменьшение молекулярной массы целлюлозы в волокнистой крафт-бумаге гамма-излучением при минимальном окислении.

Волокнистый материал получали согласно примеру 4. Волокнистую крафт-бумагу уплотняли согласно примеру 5.

Уплотненные гранулы помещали в стеклянную ампулу, имеющую максимальную вместимость 250 мл. Стеклянную ампулу вакуумировали под высоким вакуумом (10^{-5} торр) в течение 30 мин и затем обратно заполняли газообразным аргоном. Ампулу запаивали в атмосфере аргона. Гранулы в ампуле облучали гамма-излучением в течение приблизительно 3 ч при уровне дозы приблизительно 1 Мрад/ч с получением облученного материала, в котором целлюлоза имела более низкую молекулярную массу, чем в исходном материале волокнистой крафт-бумаги.

Пример 8. Уменьшение молекулярной массы целлюлозы в волокнистой крафт-бумаге гамма-излучением при максимальном окислении.

Волокнистый материал получали согласно примеру 4. Волокнистую крафт-бумагу уплотняли согласно примеру 5.

Уплотненные гранулы помещали в стеклянную ампулу, имеющую максимальную вместимость 250 мл. Стеклянную ампулу запаивали в атмосфере воздуха. Гранулы в ампуле облучали гамма-излучением в течение приблизительно 3 ч при уровне дозы приблизительно 1 Мрад/ч с получением облученного материала, в котором целлюлоза имела более низкую молекулярную массу, чем в исходном

материале волокнистой крафт-бумаги.

Пример 9. Способы определения молекулярной массы целлюлозных и лигноцеллюлозных материалов с помощью гель-проникающей хроматографии.

Целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы для анализа обрабатывали согласно примеру 4. Материалы образцов, представленные в следующих таблицах, включают крафт-бумагу (P), пшеничную солому (WS), люцерну (A) и просо (SG). Число "132" в ID образца относится к размеру частиц материала после дробления через сито с отверстиями 1/32 дюйма (0,08 см). Число после дефиса относится к дозировке радиационного излучения (Мрад) и "US" относится к ультразвуковой обработке. Например, ID образца "P132-10" относится к крафт-бумаге, которую подвергали дроблению до размера частиц калибра 132 и облучали дозой 10 Мрад.

Таблица 3

Пиковая средняя молекулярная масса облученной крафт-бумаги

Источник образца	ID образца	Дозировка[1] (Мрад)	Ультразвук[2]	Средняя ММ±Стандартное отклонение
Крафт-бумага	P132	0	Нет	32853±10006
	P132-10	10	"	61398±2468**
	P132-100	100	"	8444±580
	P132-181	181	"	6668±77
	P132-US	0	Да	3095±1013

** Низкие дозы облучения, по-видимому, повышают молекулярную массу некоторых материалов.

[1]Уровень дозировки = 1 Мрад/ч.

[2]Обработка в течение 30 мин ультразвуком 20 кГц с использованием рупора 1000 Вт в условиях рециркуляции, где материал диспергирован в воде.

Таблица 4

Пиковая средняя молекулярная масса облученных материалов

ID образца	№ пика	Дозировка[1] (Мрад)	Ультразвук[2]	Средняя ММ±Стандартное отклонение
WS132	1	0	Нет	1407411±175191
	2	"	"	39145±3425
	3	"	"	2886±177
WS132-10*	1	10	"	26040±3240
WS132-100*	1	100	"	23620±453
A132	1	0	"	1604886±151701
	2	"	"	37525±3751
	3	"	"	2853±490
A132-10*	1	10	"	50853±1665
	2	"	"	2461±17
A132-100*	1	100	"	38291±2235
	2	"	"	2487±15
SG132	1	0	"	1557360±83693
	2	"	"	42594±4414
	3	"	"	3268±249
SG132-10*	1	1-	"	60888±9131
SG132-100*	1	100	"	22345±3797
SG132-10-US	1	10	Да	86086±43518
	2	"	"	2247±468
SG132-100-US	1	10	"	4696±1465

*Пики объединяются после обработки.

**Низкие дозы облучения, по-видимому, повышают молекулярную массу некоторых материалов.

[1]Уровень дозировки = 1 Мрад/ч.

[2]Обработка в течение 30 мин ультразвуком 20 кГц с использованием рупора 1000 Вт в условиях рециркуляции, где материал диспергирован в воде.

Гель-проникающую хроматографию (GPC) используют для определения распределения молекулярной массы полимеров. В ходе анализа GPC раствор образца полимера пропускают через колонну, заполненную пористым гелем, улавливающим небольшие молекулы. Образец разделяется на основе размера молекул, причем более крупные молекулы элюируются быстрее молекул меньших размеров. Время удержания каждого компонента наиболее часто определяют с помощью индекса рефракции (RI), рассеяния света при испарении (ELS) или ультрафиолетового излучения (UV) и сравнивают с калибровочной кривой. Затем полученные данные используют для вычисления распределения молекулярной массы для образца.

Распределение молекулярной массы используют для характеризации синтетических полимеров вместо индивидуальной молекулярной массы. Для характеризации такого распределения используют статистические средние значения. Наиболее распространенными из этих средних значений являются

"среднечисленная молекулярная масса" (M_n) и "средневзвешенная молекулярная масса" (M_w). Способы вычисления этих величин описаны в данной области, например в примере 9 WO 2008/073186.

Индекс полидисперсности или PI определяют как отношение M_w/M_n. Чем более высоким является PI, тем более широким или более дисперсным является распределение. Наиболее низкое значение, которое может иметь PI, составляет 1. Оно соответствует монодисперсному образцу, т.е. полимеру, в котором все молекулы в распределении имеют одинаковую молекулярную массу. Пиковое значение молекулярной массы (M_p) является другим описательным признаком, определяемым как мода распределения молекулярной массы. Оно означает молекулярную массу, которая наиболее распространена в распределении. Эта величина также дает представление о распределении молекулярной массы.

Большинство измерений GPC проводили относительно различных стандартов полимеров. Точность результатов зависит от того, насколько близко характеристики анализируемого полимера совпадают с характеристиками используемого стандарта. Ожидаемая ошибка воспроизводимости между различными сериями определений, калиброванными по отдельности, составляла приблизительно 5-10% и является характерной для ограниченной точности определений GPC. Таким образом, результаты GPC являются наиболее пригодными, когда проводят сравнение между распределениями молекулярной массы различных образцов в ходе одной серии определений.

Для лигноцеллюлозных образцов перед анализом GPC требовалась подготовка. Сначала приготавливали насыщенный раствор (8,4 мас.%) хлорида лития (LiCl) в диметилацетамиде (DMAc). Приблизительно 100 мг каждого образца добавляли приблизительно к 10 г свежеприготовленного насыщенного раствора LiCl/DMAc и каждую смесь нагревали приблизительно до 150-170°C при перемешивании в течение 1 ч. Полученные растворы имели цвет, главным образом, от светло-желтого до темно-желтого. Температуру растворов снижали приблизительно до 100°C и растворы нагревали в течение дополнительных 2 ч. Затем температуру растворов снижали приблизительно до 50°C и раствор каждого образца нагревали в течение приблизительно от 48 до 60 ч. Следует отметить, что образцы, облученные при 100 Мрад, легче солюбилизировались по сравнению с их необработанными аналогами. Кроме того, раздробленные образцы (обозначенные числом 132) имели немного более низкую среднюю молекулярную массу по сравнению с ненарезанными образцами.

Полученные растворы образцов разбавляли 1:1 с использованием DMAc в качестве растворителя и фильтровали через 0,45-мкм фильтр PTFE. Затем отфильтрованные растворы образцов анализировали с помощью GPC. Пиковая средняя молекулярная масса (M_p) образцов, при определении гель-проникающей хроматографией (GPC), обобщенно представлена в табл. 1 и 2. Каждый образец приготавливали в двух повторах и каждый препарат образца анализировали в двух параллелях (две инъекции), всего с четырьмя инъекциями на образец. Для получения калибровочной кривой для шкалы молекулярной массы приблизительно от 580 до 750000 Да использовали полистирольные стандарты PS1A и PS1B EasiCal.

Таблица 5

Условия анализа GPC

Устройство	Waters Alliance GPC 2000 Plgel 10 мк Mixed-B
Колонки (3)	S/N: 10M-MB-148-83; 10M-MB-148-84; 10M-MB-174-129
Подвижная фаза (растворитель)	0,5% LiCl в DMAc (1,0 мл/мин.)
Температура колонки/детектора	70°C
Температура инжектора	70°C
Размер петли образца	323,5 мкл

Пример 10. Определение кристалличности облученного материала посредством рентгенодифракции.

Рентгенодифракция (XRD) представляет собой способ, посредством которого кристаллический образец облучают моноэнергетическими рентгеновскими лучами. Регистрируют взаимодействие структуры решетки образца с этими рентгеновскими лучами, и оно дает информацию о подвергаемой облучению кристаллической структуре. Полученный характерный "отпечаток" позволяет идентификацию кристаллических соединений, присутствующих в образце. С использованием анализа соответствия по всему паттерну (the Rietvelt Refinement) можно проводить количественные анализы образцов, содержащих более одного кристаллического соединения.

Таблица 6

Данные XRD, включающие размер домена и % кристалличности

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

Каждый образец помещали на держатель с нулевым фоном и помещали в дифрактометр Phillips PW1800, использующий радиационное излучение Cu. Затем проводили сканирование в диапазоне от 5 до 50° с размером шага 0,05° и временем подсчета 2 ч в каждом случае.

После получения дифрактограмм идентифицировали фазы с помощью Powder Diffraction File, опубликованного International Centre for Diffraction Data. Во всех образцах идентифицированная кристаллическая фаза представляла собой целлюлозу - Ia, которая имеет триклинную структуру.

Отличительными признаками для 20 образцов являются ширина пика, которая связана с размером кристаллического домена. Экспериментальную ширину пика использовали для вычисления размера домена и процентной кристалличности, которые представлены в табл. 6.

Процент кристалличности (X_c %) определяют как отношение площади для кристаллической фазы к общей площади под пиками рентгенодифракции:

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

где A_c - площадь для кристаллической фазы;

A_a - площадь для аморфной фазы;

X_c - процент кристалличности.

Для определения процентной кристалличности каждого образца было необходимо сначала определить количество аморфной фазы. Это проводят путем оценки площади каждой дифрактограммы, которая может быть отнесена к кристаллической фазе (отображаемой более острыми пиками) и некристаллической фазе (отображаемой широкими буграми под графиком и имеющей центр при 22 и 38°).

Для минимизации ошибки в этих вычислениях вследствие широких кристаллических пиков, а также высокой интенсивности фона использовали систематический процесс. Во-первых, применяли линейный фон и затем отменяли его. Во-вторых, каждый из двух гауссовых пиков с центром при 22 и 38° с шириной 10-12° приводили в соответствие с буграми под кристаллическими пиками. В-третьих, определяли площадь под двумя широкими гауссовыми пиками и остальной части графика. Наконец, вычисляли процентную кристалличность путем деления площади под кристаллическим пиком на общую интенсивность (после вычитания фона). Размер домена и % кристалличность образцов при определении путем рентгенодифракции (XRD) представлены в табл. 6.

Пример 11. Анализ облученных материалов путем порометрии.

Ртутный анализ размера пор и объема пор (табл. 7) основан на пропускании ртути (несмачивающей жидкости) в пористую структуру при строго контролируемых давлениях. Поскольку ртуть не смачивает большинство веществ и не проникнет в поры самопроизвольно вследствие капиллярного действия, ее необходимо загонять в пустоты образца с использованием внешнего давления. Давление, требуемое для заполнения пустот, обратно пропорционально размеру пор. Для заполнения крупных пустот требуется только небольшая величина силы или давления, в то время как для заполнения очень маленьких пор требуется значительно более высокое давление.

Таблица 7

Распределение размера и объема пор посредством ртутной поросимметрии

ID образца	Общий проникающий объем (мл/г)	Общая площадь пор ($м^2$/г)	Срединный диаметр пор (объем) (мкм)	Срединный диаметр пор (Площадь) (мкм)	Средний диаметр пор (4В/А) (мкм)	Объемная плотность при 0,50 фунт./кв. дюйм. абс. (3,45 кПа) (г/мл)	Кажущаяся (скелетная) плотность (г/мл)	Пористость (%)
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 может достигать максимального давления 414 МПа или 60000 фунт/кв.дюйм абс. В нем имеются четыре станции низкого давления для приготовления образца и сбора данных о макропорах при 0,2 фунт/кв.дюйм абс. (1,4 кПа) до 50 фунт/кв.дюйм абс. (345 кПа). В нем имеются две камеры высокого давления, которые собирают данные при 25 фунт/кв.дюйм абс. (172 кПа) до 60000 фунт/кв.дюйм абс. (414 МПа). Образец помещали в чашеобразное устройство, называемое пенетрометром, которое соединено со стеклянным капиллярным стержнем с металлическим покрытием. По мере проникновения ртути в пустоты в образце и вокруг него она продвигается вниз по капиллярному стержню. Потеря ртути из капиллярного стержня приводит к изменению электроемкости. Изменение электроемкости в процессе эксперимента конвертируется в объем ртути, исходя из известного объема стержня используемого пенетрометра. Доступно множество пенетрометров с различными размерами чаши (образца) и капилляров для адаптации к большинству размеров и конфигураций образцов. В табл. 8 определены ключевые параметры, вычисляемые для каждого образца.

Таблица 8

Определение параметров

Параметр	Описание
Общий проникающий объем	Общий объем ртути, проникающей в ходе эксперимента. Он может включать интерстициальное заполнение между небольшими частицами, пористость образца и объем сжатия образца
Общая площадь пор	Общий проникающий объем, конвертированный в площадь, предполагая цилиндрическую форму пор
Срединный диаметр пор (Объем)	Размер на 50-ом перцентиле графика совокупного объема
Срединный диаметр пор (площадь)	Размер на 50-ом перцентиле графика совокупной площади
Средний диаметр пор	Общий объем пор, деленный на общую площадь пор (4V/A)
Объемная плотность	Масса образца, деленная на полный объем. Полный объем определяется при давлении заполнения, как правило, 0,5 фунт./кв. дюйм абс. (3,45 кПа)
Кажущаяся плотность	Масса образца, деленная на объем образца, измеренный при наиболее высоком давлении, как правило, 60000 фунт./кв. дюйм абс. (414 МПа)
Пористость	(Объемная плотность/Кажущаяся плотность) x 100%

Пример 12. Анализ размера частиц облученных материалов.

Способ определения размера частиц посредством рассеяния света основан на теории Ми (которая также охватывает теорию Фраунгофера). Теория Ми предсказывает взаимосвязь интенсивности и угла в качестве функции размера сферических рассеивающих частиц при условии, что другие переменные системы известны и поддерживаются постоянными. Этими переменными являются длина волны падающего света и относительный показатель преломления материала образца. Применение теории Ми дает детальную информацию о размере частиц. В табл. 9 обобщенно представлен размер частиц при использовании

в качестве параметров срединного диаметра, среднего диаметра и модального диаметра.

Таблица 9

Размер частиц при рассеянии лазерного излучения (дисперсия сухого образца)

ID образца	Срединный диаметр (мкм)	Средний диаметр (мкм)	Модальный диаметр (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

Размер частиц определяли посредством рассеяния лазерного излучения (дисперсия сухого образца), используя Malvern Mastersizer 2000, с использованием следующих условий:

скорость подачи: 35%;

давление диспергатора: 4 бар;

оптическая модель: (2,610, l,000i), 1,000.

Соответствующее количество образца подавали на вибрационный лоток. Скорость подачи и давление воздуха корректировали для обеспечения того, чтобы частицы были надлежащим образом диспергированы. Ключевым компонентом является выбор давления воздуха, которое разбивает агломераты, но не нарушает целостность образца. Требуемое количество образца варьирует, в зависимости от размера частиц. Как правило, образцы с мелкими частицами требуют меньшего количества материала, чем образцы с крупными частицами.

Пример 13. Анализ площади поверхности облученных материалов.

Площадь поверхности каждого образца анализировали с использованием системы Micromeritics ASAP 2420 Accelerated Area and Porosimetry System. Образцы приготавливали путем первоначального дегазирования в течение 16 ч при 40°C. Далее, вычисляли свободное пространство (как теплое, так и холодное) с гелием и затем пробирку с образцом вновь вакуумировали для удаления гелия. Сбор данных начинается после второго вакуумирования, и он состоит в установлении заданного давления, которое контролирует, сколько газа дозировано в образец. При каждом заданном давлении определяли и записывали количество адсорбированного газа и истинное давление. Давление внутри пробирки с образцом измеряли с помощью датчика давления. Дополнительные дозы газа продолжали поступать до достижения заданного давления и обеспечения уравновешивания. Количество адсорбированного газа определяли суммированием множества доз для образца. Давление и количество определяют изотерму адсорбции газа и их используют для вычисления ряда параметров, включая площадь поверхности BET (табл. 10).

Таблица 10

Обобщенное представление площади поверхности по адсорбции газа

ID образца	Одноточечная площадь поверхности, ($м^2$/г)		Площадь поверхности BET ($м^2$/г)
P132	@P/Po=0,250387771	1,5253	1,6897
P132-10	@P/Po=0,239496722	1,0212	1,2782
P132-100	@P/Po=0,240538100	1,0338	1,2622
P132-181	@P/Po=0,239166091	0,5102	0,6448
P132-US	@P/Po=0,217359072	1,0983	1,6793
A132	@P/Po=0,240040610	0,5400	0,7614
A132-10	@P/Po=0,211218936	0,5383	0,7212
A132-100	@P/Po=0,238791097	0,4258	0,5538
SG132	@P/Po=0,237989353	0,6359	0,8350
SG132-10	@P/Po=0,238576905	0,6794	0,8689
SG132-100	@P/Po=0,241960361	0,5518	0,7034
SG132-10-US	@P/Po=0,225692889	0,5693	0,7510
SG132-100-US	@P/Po=0,225935246	1,0983	1,4963
WS132	@P/Po=0,237823664	0,6582	0,8663
WS132-10	@P/Po=0,238612476	0,6191	0,7912
WS132-100	@P/Po=0,238398832	0,6255	0,8143

Модель BET для изотерм представляет собой широко используемую теорию для вычисления удельной площади поверхности. Анализ вовлекает определение емкости монослоя поверхности образца путем вычисления количества, требуемого для покрытия всей поверхности одним плотно упакованным слоем криптона. Для определения общей площади поверхности емкость монослоя умножают на попе-

речную площадь молекулы пробного газа. Удельная площадь поверхности представляет собой площадь поверхности аликвоты образца, деленную на массу образца.

Пример 14. Определение длины волокон в облученных материалах.

Тестирование распределения длин волокон проводили в трех параллелях на представленных образцах с использованием системы Techpap MorFi LB01. Средняя длина и ширина представлены в табл. 11.

Таблица 11

Обобщенное представление данных по длине и ширине лигноцеллюлозных волокон

ID образца	Арифметическое среднее значение (мм)	Средняя длина, взвешенная по длине (мм)	Статистически скорректированная средняя длина, взвешенная по длине (мм)	Ширина (микрометры) (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

Пример 15. Ультразвуковая обработка облученного и необлученного проса.

Просо дробили согласно примеру 4. Просо обрабатывали только ультразвуком или облучением гамма-лучами в дозе 10 или 100 Мрад с последующей обработкой ультразвуком. Полученные материалы соответствуют G132-BR (необлученному), G132-10-BR (10 Мрад и обработка ультразвуком) и G132-100-BR (100 Мрад и обработка ультразвуком), как показано в табл. 11. Обработку ультразвуком проводили для каждого образца в течение 30 мин с использованием ультразвука частотой 20 кГц из рупора 1000 Вт в условиях рециркуляции. Каждый образец диспергировали в воде в концентрации приблизительно 0,10 г/мл.

На фиг. 32 и 33 представлено устройство, используемое для обработки ультразвуком. Устройство 500 включает преобразователь 502, соединенный с бустером 504, соединяющимся с рупором 506, изготовленным из титана или сплава титана. Рупор, который имеет изоляцию 510, изготовленную из VITON®, по его периметру на осуществляющей обработку стороне образует не проницаемое для жидкости уплотнение с ячейкой для переработки 508. Осуществляющая обработку сторона рупора погружена в жидкость, такую как вода, в которой диспергирован образец, подлежащий обработке ультразвуком. Мониторинг давления в ячейке проводят с помощью датчика давления 512. В рабочем состоянии каждый образец продвигается насосом 517 из емкости 516 через ячейку для переработки и обрабатывается ультразвуком. После обработки ультразвуком образец собирается в емкости 520. Процесс может быть обратимым в том, что содержимое емкости 520 может быть отправлено через ячейку для переработки и собрано в емкости 516. Этот процесс можно повторять несколько раз до тех пор, пока не будет достигнут желаемый уровень переработки образца.

Пример 16. Снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, необлученного проса по сравнению с облученным и облученным и обработанным ультразвуком просом.

Образцы проса для снимков, получаемых с помощью сканирующего электронного микроскопа, наносили на углеродную ленту и покрывали распылением золота (70 с). Изображения получали с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией JEOL 6500.

На фиг. 34 представлен снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 1000×, волокнистого материала, полученного дроблением проса на резальном устройстве с вращающимся ножом и затем пропусканием раздробленного материала через сито 1/32 дюйма (0,08 см).

На фиг. 35 и 36 представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 1000×, волокнистого материала с фиг. 34 после облучения гамма-лучами дозой 10 и 100 Мрад соответственно.

На фиг. 37 представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 1000×, волокнистого материала с фиг. 34 после облучения 10 Мрад и обработки ультразвуком.

На фиг. 38 представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении 1000×, волокнистого материала с фиг. 34 после облучения 100 Мрад и обработки ультразвуком.

Пример 17. Инфракрасный спектр облученной крафт-бумаги по сравнению с необлученной крафт-бумагой.

Анализ FT-IR проводили на Nicolet/Impact 400. Результаты указывают на то, что все образцы, представленные в табл. 11, соответствуют материалу на основе целлюлозы.

На фиг. 39 представлен инфракрасный спектр крафт-картона, раздробленного согласно примеру 4, и на фиг. 40 представлен инфракрасный спектр крафт-бумаги с фиг. 39 после облучения гамма-излучением в дозе 100 Мрад. Облученный образец демонстрирует дополнительный пик в области A (с центром приблизительно на уровне 1730 $см^{-1}$), который не выявляется в необлученном материале.

Пример 18. Комбинирование предварительной обработки пучком электронов и ультразвуком.

Просо использовали в качестве сырья и дробили резальным устройством с вращающимся ножом Munson на волокнистый материал.

Затем волокнистый материал равномерно распределяли на открытом лотке, изготовленном из олова, площадью более 500 $дюймов^2$ (12,7 м). Волокнистый материал распределяли таким образом, чтобы он имел толщину приблизительно 1-2 дюйма (2,5-5 см) в открытом лотке. Волокнистый материал можно распределять в пластмассовые мешки при более низких дозах облучения (менее 10 Мрад) и оставлять открытым на металлическом лотке при более высоких дозах облучения.

Затем отдельные образцы волокнистого материала подвергали последовательным дозам облучения пучком электронов для достижения общей дозы 1, 2, 3, 5, 10, 50 и 100 Мрад. Некоторые образцы поддерживали в таких же условиях, что и остальные образцы, но не облучали, чтобы они служили в качестве контролей. После охлаждения облученный волокнистый материал отправляли на дальнейшую переработку через устройство для обработки ультразвуком.

Устройство для обработки ультразвуком включает преобразователь, соединенный с бустером, соединяющим рупор, изготовленный из титана или сплава титана. Рупор, который имеет изоляцию, изготовленную из VITON®, по его периметру на его осуществляющей обработку стороне, образует не проницаемое для жидкости уплотнение с ячейкой для переработки. Осуществляющая обработку сторона рупора погружена в жидкость, такую как вода, в которой диспергирован образец, подлежащий обработке ультразвуком. Мониторинг давления в ячейке проводят с помощью датчика давления. В рабочем состоянии каждый образец продвигается насосом из емкости через ячейку для переработки и обрабатывается ультразвуком.

Для приготовления облученного волокнистого материала для обработки ультразвуком облученный волокнистый материал извлекали из любого контейнера (например, пластмассовых мешков) и диспергировали в воде в концентрации приблизительно 0,10 г/мл. Обработку ультразвуком проводили на каждом образце в течение 30 мин с использованием ультразвука с частотой 20 кГц из рупора 1000 Вт в условиях рециркуляции. После обработки ультразвуком облученный волокнистый материал собирается в емкости. Этот процесс может повторяться множество раз до достижения желаемого уровня переработки, исходя из мониторинга структурных изменений проса. Также некоторые облученные образцы выдерживали в таких же условиях, что и остальные образцы, но не обрабатывали ультразвуком, чтобы они служили в качестве контролей. Кроме того, также в качестве контролей выступают некоторые образцы, которые не облучали или не обрабатывали ультразвуком. Таким образом, некоторые контроли не обрабатывают, некоторые только облучают, а некоторые только обрабатывают ультразвуком.

Пример 19. Тестирование предварительно обработанной биомассы с помощью микроорганизмов.

Конкретные лигноцеллюлозные материалы, предварительно обработанные, как описано в настоящем документе, анализируют в отношении токсичности для распространенных штаммов дрожжей и бактерий, используемых в биотопливной промышленности для стадии ферментации при продукции этанола. Кроме того, исследуют содержание сахаров и совместимость с целлюлазными ферментами для определения эффективности процесса обработки. Тестирование предварительно обработанных материалов проводят в две фазы следующим образом.

I. Токсичность и содержание сахаров.

Токсичность предварительно обработанных трав и бумажного сырья определяют в дрожжах Saccharomyces cerevisiae (винные дрожжи) и Pichia stipitis (ATCC 66278), а также в бактериях Zymomonas mobilis (ATCC 31821) и Clostridium thermocellum (ATCC 31924). Для каждого из организмов проводят исследование роста для определения оптимального времени инкубации и забора образцов.

Затем каждое сырье инкубируют, в двух параллелях, с S.cerevisiae, P.stipitis, Z.mobilis и C.thermocellum в стандартной микробиологической среде для каждого организма. Для двух штаммов дрожжей, S.cerevisiae и P.stipitis, используют бульон YM. Для Z.mobilis используют среду RM и для C.thermocellum используют среду CM4. Для сравнения используют положительный контроль с добавлением чистого сахара, но без сырья. В процессе инкубации в течение 12-часового периода получают всего пять образцов в моменты времени 0, 3, 6, 9 и 12 ч и анализируют их в отношении жизнеспособности (подсчет в чашках для Z.mobilis и прямой подсчет для S.cerevisiae) и концентрации этанола.

Содержание сахара в сырье определяют с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), оборудованной либо колонкой Shodex® sugar SP0810, либо колонкой Biorad Aminex®

HPX-87P. Каждое сырье (приблизительно 5 г) смешивают с водой для обратимого осмоса (RO) в течение 1 ч. Жидкую часть смеси удаляют и анализируют в отношении содержания глюкозы, галактозы, ксилозы, маннозы, арабинозы и целлобиозы. Анализ проводят согласно протоколу Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass из National Bioenergy Center.

II. Совместимость целлюлазы.

Сырье тестируют в двух повторах с помощью коммерчески доступного ферментного комплекса Accellerase® 1000, который содержит комплекс ферментов, который восстанавливает лигноцеллюлозную биомассу до ферментируемых сахаров, при рекомендованной температуре и концентрации во флаконе Erlenmeyer. Флаконы инкубируют при умеренном встряхивании приблизительно при 200 об/мин в течение 12 ч. В ходе этого периода времени получают образцы каждые 3 ч в моменты времени 0, 3, 6, 9 и 12 ч для определения концентрации восстанавливающих сахаров (Hope and Dean, Biotech J., 1974, 144:403) в жидкой части флаконов.

Пример 20. Продукция спирта с использованием предварительной обработки в виде облучения - обработки ультразвуком.

На оптимальный размер установок для конверсии биомассы влияют факторы, включающие экономию за счет масштаба, типа и доступности биомассы, используемой в качестве сырья. Увеличение размера установки имеет тенденцию к повышению экономии за счет масштаба, ассоциированную с производственными процессами. Однако увеличение размера установки также имеет тенденцию к увеличению затрат (например, затрат на транспортировку) на единицу сырья биомассы. Исследования, в которых анализируются эти факторы, указывают на то, что приемлемый размер установок по конверсии биомассы может находиться в диапазоне от 2000 до 10000 т сухой массы сырья биомассы в сутки. Установка, описанная ниже, масштабирована для переработки 2000 т сухого сырья биомассы в сутки.

На фиг. 41 представлена технологическая схема системы для конверсии биомассы, адаптированной для переработки проса. Подсистема подготовки исходного материала перерабатывает сырое сырье биомассы для удаления чужеродных объектов и обеспечивает частицы постоянного размера для дальнейшей переработки. Подсистема для предварительной обработки изменяет молекулярную структуру (например, снижает среднюю молекулярную массу и кристалличность) сырья биомассы посредством облучения сырья биомассы, смешивания облученного сырья биомассы с водой с образованием суспензии и применения ультразвуковой энергии к суспензии. Облучение и обработка ультразвуком преобразуют целлюлозный и лигноцеллюлозный компоненты сырья биомассы в поддающиеся ферментации материалы. Подсистема основной переработки ферментирует глюкозу и другие низкомолекулярные сахара, присутствующие после предварительной обработки, с образованием спиртов.

Пример 21. Переработка столового сахара (сахарозы) пучком электронов.

Сахарозу обрабатывали пучком электронов с использованием дугообразного ускорителя с незатухающими волнами Rhodotron® TT200, доставляющего электроны с энергией 5 МэВ при выходной мощности 80 кВт. В таблице ниже описаны номинальные параметры для TT200. Номинальные дозы (в Мрад) и истинные дозы (в кГр), доставляемые к образцам, также приведены ниже.

Параметры Rhodotron® TT 200

Пучок	
Генерируемый пучок:	Ускоренные электроны
Энергия пучка:	Номинал (максимум): 10 МэВ (+0 кэВ-250 кэВ)
Рассеивание энергии при 10 МэВ	Полная ширина на уровне полумаксимума (FWHM) 300 кэВ
Мощность пучка при 10 МэВ	Гарантированный рабочий диапазон от 1 до 80 кВт
Потребление энергии	
Состояние готовности (вакуум и охлаждающий ON):	<15 кВт
При мощности пучка 50 кВт:	<210 кВт
При мощности пучка 80 кВт:	<260 кВт
Система RF	
Частота:	107,5±1 МГц
Тип тетрода:	Thomson TH781
Сканирующий рупор	
Номинальная длина сканирования (измеренная при 25-35 см от окна):	120 см
Диапазон сканирования:	От 30% до 100% от номинальной длины сканирования
Номинальная частота сканирования (при максимальной длине сканирования)	100 Гц±5%
Единообразие сканирования (на протяжении 90% номинальной длины сканирования)	±5%

Дозировки, доставляемые образцам сахарозы

Общая дозировка (Мрад) (Число, ассоциированное с ID образца)	Доставляемая доза (кГр)
1	9,9
3	29,0
5	50,4
7	69,2
10	100,0
15	150,3
20	198,3
30	330,9
50	529,0
70	695,9
100	993,6

[1]Например, 9,9 кГр доставляли за 11 с при токе пучка 5 мА и линейной скорости 12,9 футов/мин. Время охлаждения между обработками в дозе 1 Мрад составляло приблизительно 2 мин.

Растворимость образцов сахарозы, обработанных более 30 Мрад, повышалась, и при 30 Мрад или выше сахароза визуально выглядела лишенной кристалличности. При выше 70 Мрад сахароза конвертировалась в твердую массу материала.

Подготовка исходного материала.

Выбранный уровень заданного исходного материала для предприятия составляет 2000 т сухого материала биомассы проса в сутки. Заданный исходный материал представляет собой порубленное и/или раздробленное просо.

Сырье биомассы в форме связок проса доставляют на установку на грузовых автомобилях с прицепом. Когда грузовые автомобили прибывают, их взвешивают и разгружают вилочными погрузчиками. Некоторые связки отправляют в местное хранилище, а другие помещают непосредственно на конвейеры. Оттуда связки транспортируются в автоматическую разворачивающую систему, которая разрезает пластмассовые упаковки и/или сетку, окружающую связки. Затем сырье биомассы транспортируется мимо магнитного сепаратора для удаления инородных металлов, после чего оно подается в систему устройство для нарезания-устройство для дробления, где уменьшается размер материала. Наконец, сырье биомассы транспортируется в подсистему для предварительной обработки.

В некоторых случаях связки проса обернуты пластмассовой сетью для обеспечения того, чтобы они не распадались при транспортировке, а также они могут быть завернуты в пластмассовую пленку для защиты связки от погодных условий. Связки являются либо квадратными, либо круглыми. Связки доставляют на установки из отдаленного хранилища на больших грузовых автомобилях с прицепами.

Поскольку просо доступно только сезонно, требуется длительное хранение для обеспечения установки исходным материалом круглый год. Длительное хранилище может состоять из 400-500 акров непокрытых сгруппированных связок в районе (или нескольких районах), целесообразно, близком к уста-

новке по производству этанола. Местное кратковременное хранилище, эквивалентное 72 ч производства, обеспечивают на открытых площадках. Связки и окружающие подъездные пути, а также транспортирующие конвейеры находятся на бетонной плите. Бетонную плиту используют вследствие требуемого объема грузооборота для доставки требуемого большого количества сырья биомассы. Бетонная плита минимизирует количество стоячей воды в области хранения, а также уменьшение воздействия на сырье биомассы грязи. Хранящийся материал обеспечивает кратковременное снабжение на выходные дни, праздничные дни и когда нормальная прямая доставка материала на переработку прерывается.

Связки разгружают вилочными погрузчиками и помещают прямо на конвейеры для транспортировки связок или на площадку кратковременного хранения. Связки также извлекают из кратковременного хранилища вилочными погрузчиками и погружают на конвейеры для транспортировки связок.

Связки направляют к одной из двух станций для разворачивания. Развернутые связки разбивают с использованием расправляющей планки и затем их выгружают на конвейер, который проходит мимо магнитного сепаратора для удаления металла перед дроблением. Для улавливания случайного магнитного металла предоставляется железный магнит с примесями, и приемное решето удаляет чрезмерно большой и чужеродный материал перед множеством систем устройство для нарезания-устройство для дробления, которые уменьшают размер сырья биомассы до надлежащего размера для предварительной обработки. Системы устройство для нарезания-устройство для дробления включают устройства для нарезания и резальные устройства с вращающимся ножом. Устройства для нарезания уменьшают размер исходного сырья биомассы и подают полученный материал в резальные устройства с вращающимся ножом. Резальные устройства с вращающимся ножом одновременно дробят сырье биомассы и просеивают полученный материал.

Для ограничения общего времени простоя вследствие требуемого обслуживания и/или перерывов в работе системы для подготовки исходного материала предоставляется три силосных бункера для хранения. Каждый силосный бункер может содержать приблизительно 55000 фут^3 (1560 м^3) сырья биомассы (~3 ч работы установки).

Предварительная обработка.

Конвейерная лента перемещает сырье биомассы от подсистемы для подготовки исходного материала 110 в подсистему для предварительной обработки 114. Как показано на фиг. 42, в подсистеме для предварительной обработки 114 сырье биомассы облучается с использованием излучателей электронных пучков, смешивается с водой с образованием суспензии и подвергается воздействию ультразвуковой энергии. Как рассмотрено выше, облучение сырья биомассы изменяет молекулярную структуру (например, снижает среднюю молекулярную массу и кристалличность) сырья биомассы. Перемешивание облученного сырья биомассы в суспензию и применение ультразвуковой энергии к суспензии далее изменяет молекулярную структуру сырья биомассы. Применение радиационного облучения и обработки ультразвуком последовательно может иметь синергические эффекты, поскольку комбинация способов, повидимому, обеспечивает более значительные изменения молекулярной структуры (например, снижает среднюю молекулярную массу и кристалличность), по сравнению с изменениями, которые может эффективно обеспечить любой из способов самостоятельно. Без связи с теорией, в дополнение к снижению полимеризации сырья биомассы путем разрушения внутримолекулярных связей между сегментами целлюлозных и лигноцеллюлозных компонентов сырья биомассы, облучение может делать общую физическую структуру сырья биомассы более хрупкой. После перемешивания хрупкого сырья биомассы в суспензию применение ультразвуковой энергии далее изменяет молекулярную структуру (например, снижает среднюю молекулярную массу и кристалличность), а также может уменьшать размер частиц сырья биомассы.

Облучение пучком электронов.

Конвейерная лента 491, несущая сырье биомассы в подсистему для предварительной обработки, распределяет сырье биомассы на множество потоков исходного материала (например, 50 потоков исходного материала), каждый из которых ведет к отдельным излучателям электронных пучков 492. В этом варианте осуществления сырье биомассы облучается в сухом состоянии. Каждый поток исходного материала переносится на отдельной конвейерной ленте к связанному с ней излучателю электронного пучка. Каждая конвейерная лента для облучения сырья может иметь ширину приблизительно 1 м. Перед достижением излучателя электронного пучка в каждой конвейерной ленте индуцируется локализованная вибрация для равномерного распределения сухого сырья биомассы по поперечной ширине конвейерной ленты.

Излучатель электронного пучка 492 (например, устройства для облучения пучком электронов, коммерчески доступные от Titan Corporation, San Diego, CA) адаптированы для применения дозы электронов 100 кГр, применяемой при мощности 300 кВт. Излучатели электронных пучков представляют собой устройства со сканирующим лучом с шириной сектора 1 м, соответствующей ширине конвейерной ленты. В некоторых вариантах осуществления используют излучатели электронного пучка с большой фиксированной шириной пучка. Факторы, включающие ширину ленты/пучка, желаемую дозу, плотность сырья биомассы и применяемую мощность, регулируют количество излучателей электронного пучка, требуемых для установки для переработки 2000 т сухого исходного материала в сутки.

Обработка ультразвуком.

Перед применением ультразвуковой энергии облученное сырье биомассы перемешивают с водой с получением суспензии. Для каждого потока исходного материала после обработки пучком электронов может существовать отдельная система для обработки ультразвуком или несколько потоков после обработки пучком электронов могут собираться в виде исходного материала для одной системы для обработки ультразвуком. В каждой системе для обработки ультразвуком облученное сырье биомассы подается в емкость 1214 через первое впускное отверстие 1232, и вода подается в емкость 1214 через второе впускное отверстие 1234. Соответствующие клапаны (ручные или автоматические) контролируют поток сырья биомассы и поток воды для получения желаемого соотношения сырья биомассы и воды (например, 10% целлюлозного материала, масса по объему). Каждая емкость 1214 включает мешалку 1240 для перемешивания содержимого объема 1236 и диспергирования сырья биомассы в воде.

В каждой системе для обработки ультразвуком суспензия перекачивается (например, с использованием насоса с вихревым рабочим колесом 1218) из емкости 1214 в и через проточную ячейку 1224, включающую ультразвуковой преобразователь 1226. В некоторых вариантах осуществления насос 1218 адаптирован для встряхивания суспензии 1216, так чтобы смесь сырья биомассы и воды была, по существу, однородной во входном канале 1220 проточной ячейки 1224. Например, насос 1218 может встряхивать суспензию 1216, создавая турбулентный поток, который сохраняется на протяжении трубопровода между первым насосом и входным каналом 1220 проточной ячейки 1224.

В проточной ячейке 1224 ультразвуковой преобразователь 1226 передает ультразвуковую энергию на суспензию 1216, по мере того как суспензия протекает через проточную ячейку 1224. Ультразвуковой преобразователь 1226 преобразует электрическую энергию в высокочастотную механическую энергию (например, ультразвуковую энергию), которая затем доставляется в суспензию через бустер 48. Ультразвуковые преобразователи (например, от Hielscher USA, Inc. of Ringwood, New Jersey), которые способны доставлять постоянную мощность 16 кВт, являются коммерчески доступными.

Ультразвуковая энергия, проходящая через бустер 1248 в реакторном объеме 1244, создает серию сжатий и разрежений в технологическом потоке 1216 с интенсивностью, достаточной для обеспечения кавитации в технологическом потоке 1216. Кавитация осуществляет дезагрегацию компонентов сырья биомассы, включая, например, целлюлозный и лигноцеллюлозный материал, диспергированный в технологическом потоке 1216 (например, суспензии). Кавитация также приводит к образованию свободных радикалов в воде технологического потока 1216 (например, суспензии). Эти свободные радикалы действуют, далее разрушая целлюлозный материал в технологическом потоке 1216. Как правило, к технологическому потоку 1216, содержащему фрагменты тополиных опилок, применяют ультразвуковую энергию приблизительно 250 МДж/м^3. К другому сырью биомассы можно применять другие уровни ультразвуковой энергии (приблизительно от 5 до приблизительно 4000 МДж/м^3, например 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 или 3000). После воздействия ультразвуковой энергии в реакторном объеме 1244, технологический поток 1216 выходит из проточной ячейки 24 через выходной канал 1222.

Проточная ячейка 1224 также включает теплообменник 1246 в тепловом контакте по меньшей мере с частью реакторного объема 1244. Охлаждающая текучая среда 1248 (например, вода) поступает в теплообменник 1246 и поглощает тепло, генерированное, когда технологический поток 1216 (например, суспензия) облучается в реакторном объеме 1244. В некоторых вариантах осуществления поток охлаждающей текучей среды 1248 в теплообменник 1246 контролируется для поддержания приблизительно постоянной температуры в реакторном объеме 1244. Дополнительно или альтернативно, температура охлаждающей текучей среды 1248, поступающей в 1246, контролируется для поддержания приблизительно постоянной температуры в реакторном объеме 1244.

Выпускной канал 1242 проточной ячейки 1224 расположен вблизи дна емкости 1214 для индукции подачи под действием силы тяжести технологического потока 1216 (например, суспензии) из емкости 1214 в направлении входного канала второго насоса 1230, который перекачивает технологический поток 1216 (например, суспензию) в направлении подсистемы основной переработки.

Системы для обработки ультразвуком могут включать один путь течения (как описано выше) или несколько параллельных путей течения, каждый из которых ассоциирован с индивидуальным элементом для обработки ультразвуком. Множественные элементы для обработки ультразвуком также могут быть расположены последовательно для увеличения энергии облучения, применяемой к суспензии.

Основная переработка.

Перед ферментацией вакуумный фильтр с вращающимся барабаном удаляет из суспензии твердые частицы. Жидкость из фильтра выкачивается в охлажденном состоянии перед поступлением в ферментеры. Отфильтрованные твердые частицы проходят через подсистему последующей переработки для дальнейшей переработки.

Емкости для ферментации представляют собой большие емкости из нержавеющей стали под низким давлением, с коническим дном и медленными мешалками. Несколько емкостей для первой стадии ферментации могут быть расположены последовательно. Температура в емкостях для первой стадии ферментации регулируется до 30°C с использованием внешних теплообменников. Дрожжи добавляют в емкости для первой стадии ферментации в начале каждой серии емкостей, и они проходят через другие

последовательно расположенные емкости. Вторая стадия ферментации состоит из двух последовательных непрерывных ферментеров. Оба ферментера постоянно перемешиваются медленными механическими мешалками. Температура контролируется охлажденной водой во внутренних теплообменниках при постоянной рециркуляции. Рециркуляционные насосы представляют собой насосы с перемещающимися полостями, поскольку концентрация твердых частиц является высокой.

Отходящие газы из емкостей для ферментации и ферментеров перед выходом в атмосферу объединяются и промываются в колонне со встречным потоков воды. Отходящие газы промывают для выделения этанола, а не для контроля выброса в атмосферу.

Последующая переработка.

Дистилляция.

Дистилляцию и адсорбцию на молекулярные сита используют для извлечения этанола из сырой ферментационной бражки и получения 99,5% этанола. Дистилляцию проводят в двух колоннах: первая, называемая бражной колонной, удаляет растворенный CO_2 и большую часть воды, и вторая концентрирует этанол практически до азеотропной смеси.

Вся вода из практически азеотропной смеси удаляется адсорбцией на парофазные молекулярные сита. Регенерация адсорбционных колонн требует, чтобы смесь этанол-вода рециркулировала на дистилляцию для выделения.

Отходящие при ферментации газы (содержащие, главным образом, CO_2, но также немного этанола), а также отходящий из бражной колонны газ очищаются в водяном скруббере, извлекающем практически весь этанол. Выходящий из скруббера газ подается в первую колонну для дистилляции вместе с ферментационной бражкой.

Осадок после первой дистилляции содержит все неконвертированные нерастворимые и растворенные твердые вещества. Нерастворимые твердые вещества обезвоживаются фильтром, работающим под давлением, и отправляются в камеру сгорания. Жидкость из фильтра, работающего под давлением, которая не используется повторно, концентрируется в многокорпусном испарителе с использованием сбросного тепла от дистилляции. Концентрированный сироп из испарителя смешивается с твердыми веществами, отправляемыми в камеру сгорания, и конденсат испарителя используют в качестве относительно чистой оборотной воды для переработки.

Поскольку количество воды для дистилляции, которая может рециркулировать, ограничено, в процесс включен испаритель. Общее количество воды из фильтра, работающего под давлением, которая прямо рециркулирует, установлено на 25%. В этом потоке находятся органические соли, такие как ацетат или лактат аммония, накопленные компоненты жидкости, не утилизируемые организмом, или неорганические соединения в биомассе. Рециркуляция слишком большого количества этого материала может приводить к уровням ионной силы и осмотического давления, которые могут быть вредоносными для эффективности ферментирующего организма. Для воды, которая не рециркулирует, испаритель концентрирует растворенные твердые вещества в сироп, который может быть отправлен в камеру сгорания, минимизируя нагрузку при обработке отработанной воды.

Обработка отработанной воды.

Отделение обработки отработанной воды обрабатывает технологическую воду для повторного использования для снижения потребностей установки в добавочной воде. Отработанную воду сначала просеивают для удаления крупных частиц, которые собираются в мусорный контейнер и отправляются на мусорную свалку. После просеивания проводят анаэробное расщепление и аэробное расщепление для расщепления органического материала в потоке. Анаэробное расщепление приводит к потоку биогаза, богатому метаном, который подается в камеру сгорания. Аэробное расщепление приводит к относительно чистому потоку воды для повторного использования в процессе, а также к отстою, который, главным образом, состоит из клеточной массы. Отстой также сгорает в камере сгорания. Эта схема просеивания/анаэробного расщепления/аэробного расщепления является стандартной в современной промышленности по производству этанола, и оборудование в диапазоне 1-5 миллионов галлонов в сутки может быть получено от поставщиков в виде "готовых" единиц.

Камера сгорания, паровой котел и турбогенератор.

Назначением системы камеры сгорания, котла и турбогенератора является сжигание различных потоков побочных продуктов для генерирования пара и электричества. Например, некоторая часть лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы остается неконвертированной в ходе предварительной обработки и основных процессов. Большая часть отработанной воды из процесса концентрируется в сироп с высоким содержанием растворимых твердых веществ. Анаэробное расщепление оставшейся отработанной воды приводит к образованию биогаза с высоким содержанием метана. Аэробное расщепление приводит к небольшому количеству сбросной биомассы (отстоя). Сжигание этих потоков побочных продуктов для генерирования пара и электричества обеспечивает установке автономность с точки зрения энергии, снижает стоимость утилизации твердых отходов и обеспечивает дополнительную прибыль посредством продаж избыточного электричества.

Три потока первичного топлива (твердые вещества после дистилляции, биогаз и сироп испарителя) подаются в камеру сгорания с циркулирующим псевдоожиженным слоем. Небольшое количество сброс-

ной биомассы (отстоя) после обработки отработанной воды также отправляется в камеру сгорания. Вентилятор подает воздух в камеру сгорания. Обработанная вода попадает в контур теплообменника в камере сгорания и выпаривается и подвергается избыточному нагреванию до пара при 510°C (950°F) и 86 атм (1265 фунт/кв.дюйм абс. (8,7 МПа)). Печные газы из камеры сгорания предварительно нагревают входящий в камеру сгорания воздух и затем проникают в тканевый фильтр для удаления частиц, которые отправляют на мусорную свалку. Газ выходит через дымовую трубу.

Для генерирования электричества используют многоступенчатую турбину. Из турбины выходит пар в трех различных состояниях для инжекции в реактор для предварительной обработки и теплообмена при дистилляции и выпаривании. Остальной пар конденсируется охлаждающей водой и возвращается в систему воды питания котла вместе с конденсатом из различных теплообменников в процессе. В качестве добавочной воды для замены потока, используемого в прямой инжекции, используют воду из скважины.

Другие варианты осуществления.

Описан ряд вариантов осуществления изобретения. Тем не менее, следует понимать, что можно проводить различные модификации, не отходя от сущности и объема изобретения. Таким образом, в объем представленной ниже формулы изобретения входят другие варианты осуществления.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сахаров из сырья биомассы, включающий

облучение биомассы пучком электронов так, что сырье биомассы подвергается ионизации и приобретает первое количество радикалов; затем

гашение радикалов путем контактирования биомассы с газом, способным реагировать с радикалами; и

осахаривание подвергнутого гашению сырья биомассы с использованием микроорганизма.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий подготовку сырья биомассы путем уменьшения одного или нескольких размеров отдельных фрагментов сырья биомассы.

3. Способ по п.2, в котором уменьшение одного или нескольких размеров отдельных фрагментов сырья биомассы включает дробление, растирание, нарезание или комбинацию этих способов.

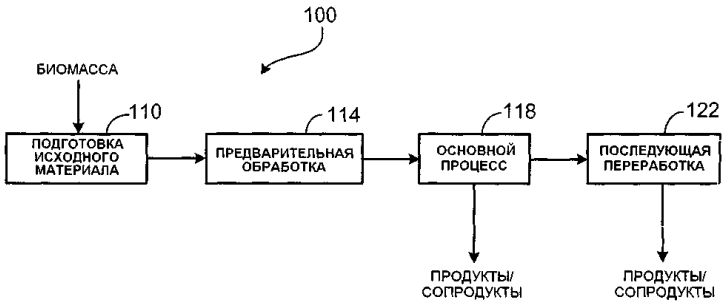
4. Способ по п.1, где гашение осуществляют до степени, когда количество радикалов более не поддается детекции с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса.

5. Способ по п.1, где количество радикалов после гашения соответствует сигналу менее чем приблизительно 10^{14} спинов, определяемому с помощью спектрометра электронно-спинового резонанса при комнатной температуре.

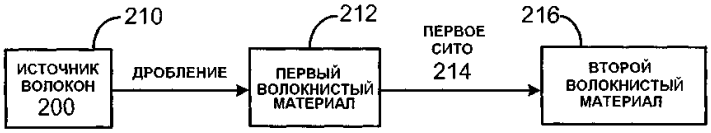
6. Способ по п.1, где способ дополнительно включает обработку сырья биомассы одним или несколькими способами предварительной обработки, выбранными из обработки ультразвуком, пиролиза и окисления.

7. Способ по п.1, где радиационное облучение электронным пучком применяют при общей дозировке от приблизительно 10 до приблизительно 50 Мрад.

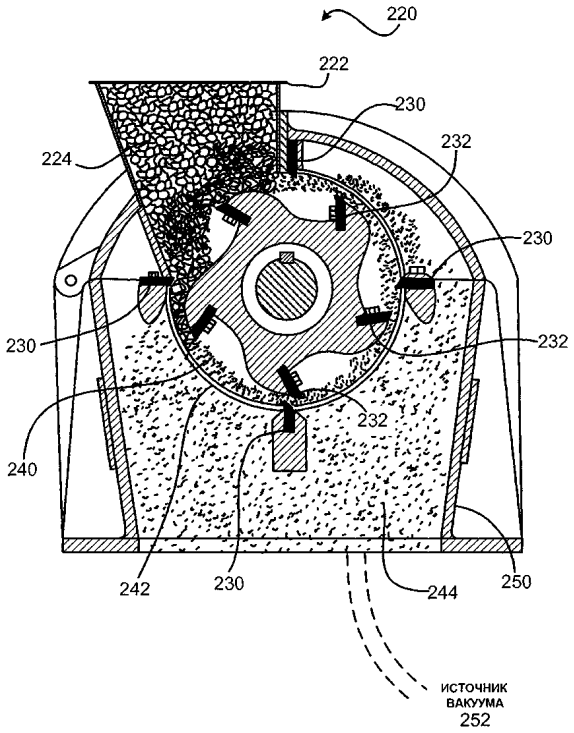
8. Способ по п.1, где сырье биомассы выбрано из группы, состоящей из низкомолекулярного сахара, крахмала, бумаги, бумажной продукции, бумажных отходов, древесины, прессованной древесины, древесных опилок, сельскохозяйственных отходов, сточных вод, силоса, трав, рисовой шелухи, жмыха, хлопка, джута, пеньки, льна, бамбука, сизаля, абаки, соломы, сердцевин кукурузных початков, кукурузной соломы, проса, люцерны, сена, кокосовых волокон, синтетических целлюлоз, морской травы, водорослей и их смесей.



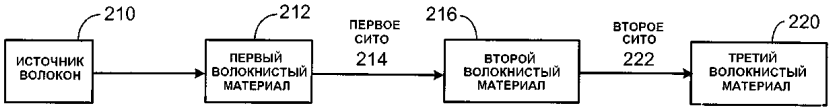
Фиг. 1



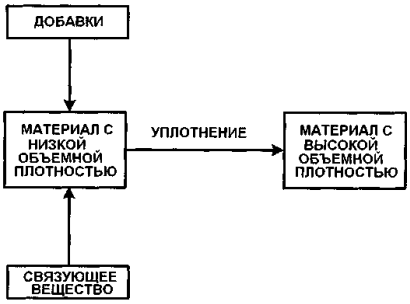
Фиг. 2



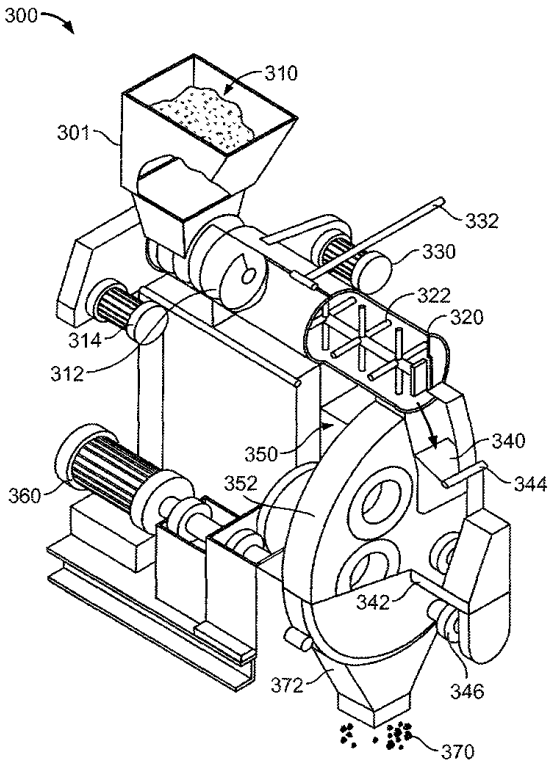
Фиг. 3



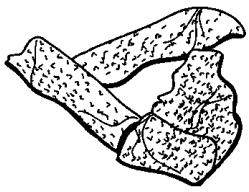
Фиг. 4



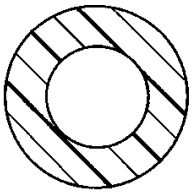
Фиг. 5



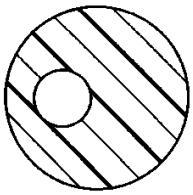
Фиг. 6



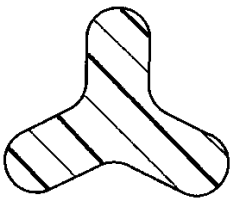
Фиг. 7A



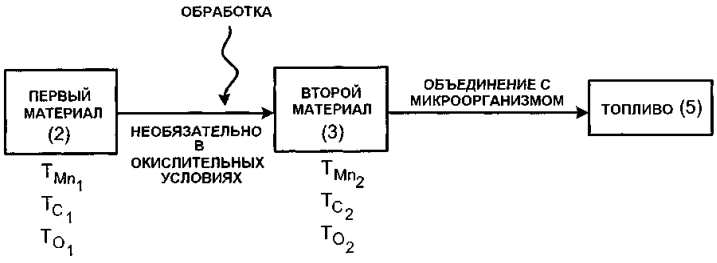
Фиг. 7B



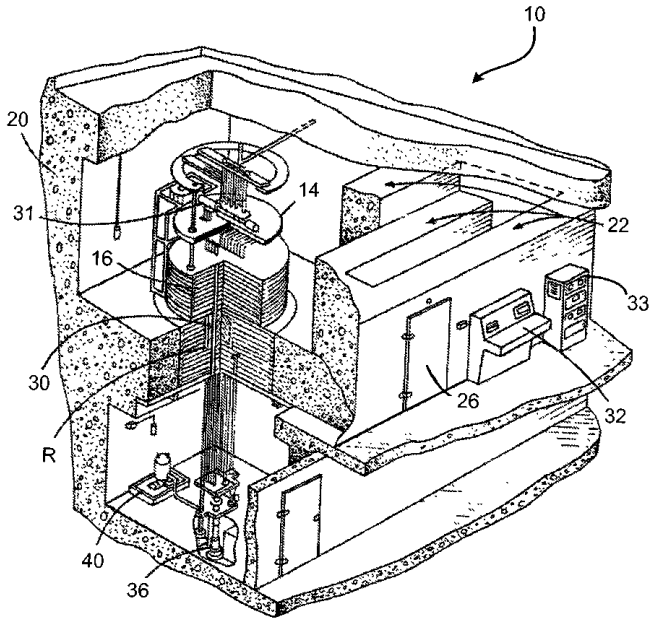
Фиг. 7C



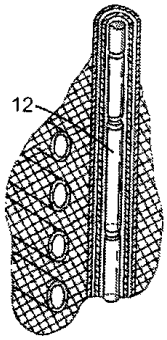
Фиг. 7D



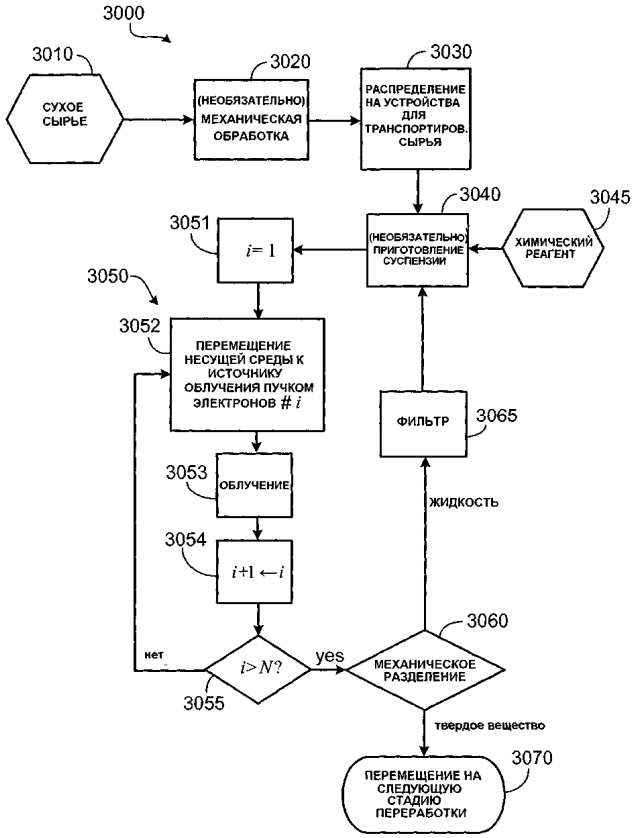
Фиг. 8



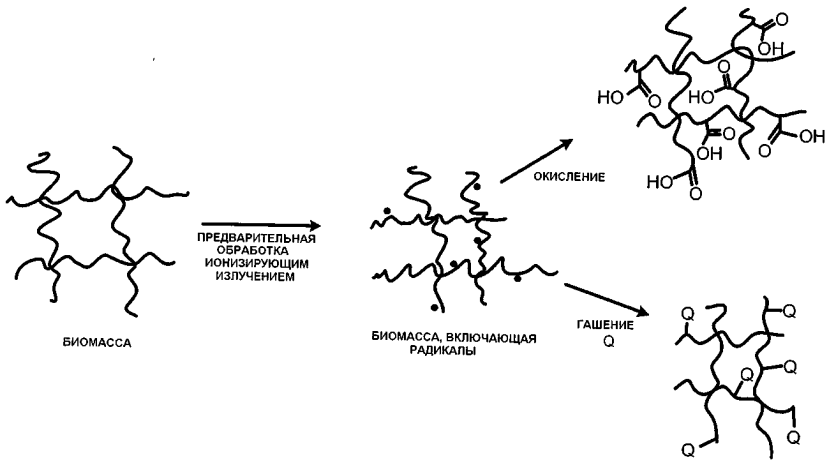
Фиг. 9



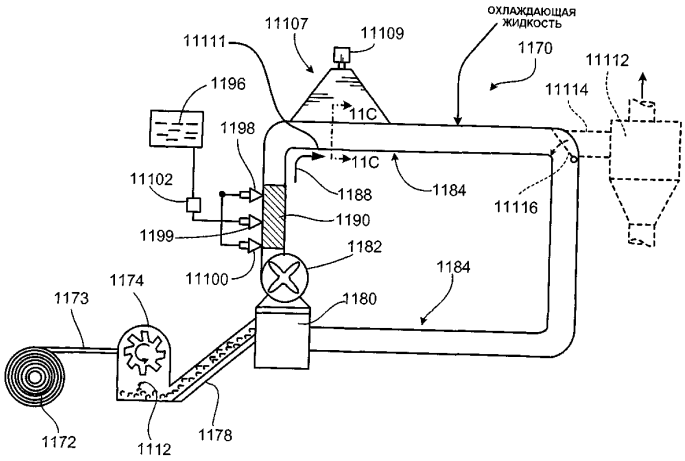
Фиг. 10



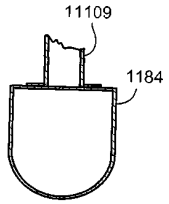
Фиг. 11



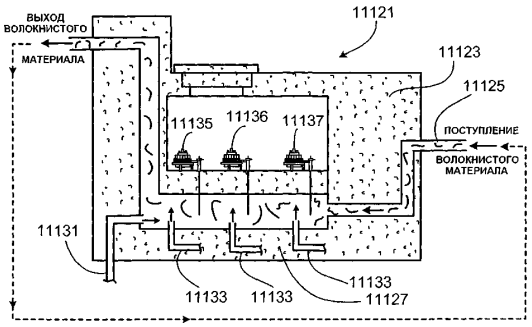
Фиг. 11А



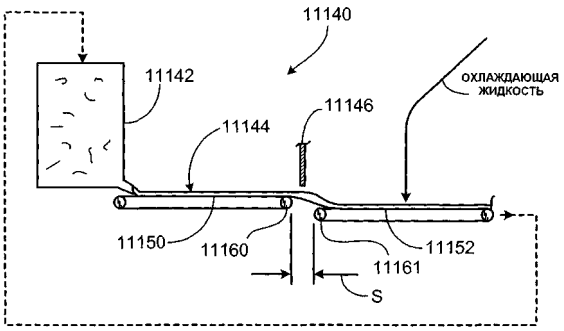
Фиг. 11B



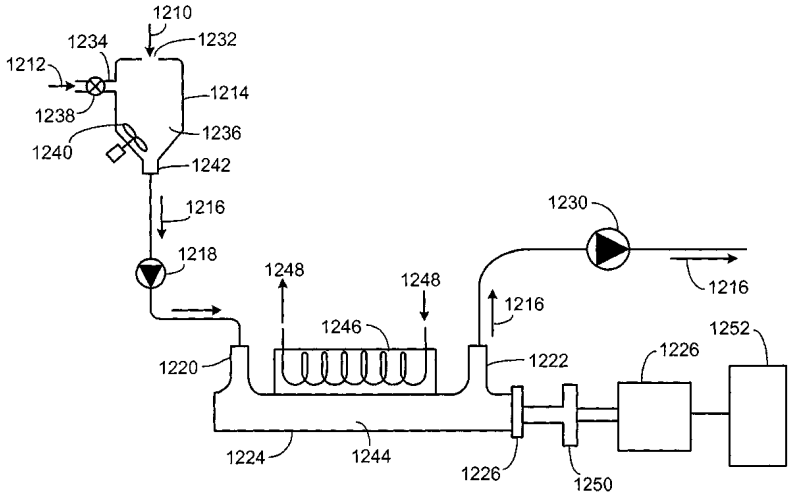
Фиг. 11C



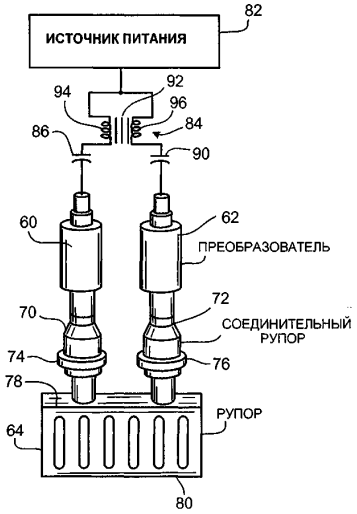
Фиг. 11D



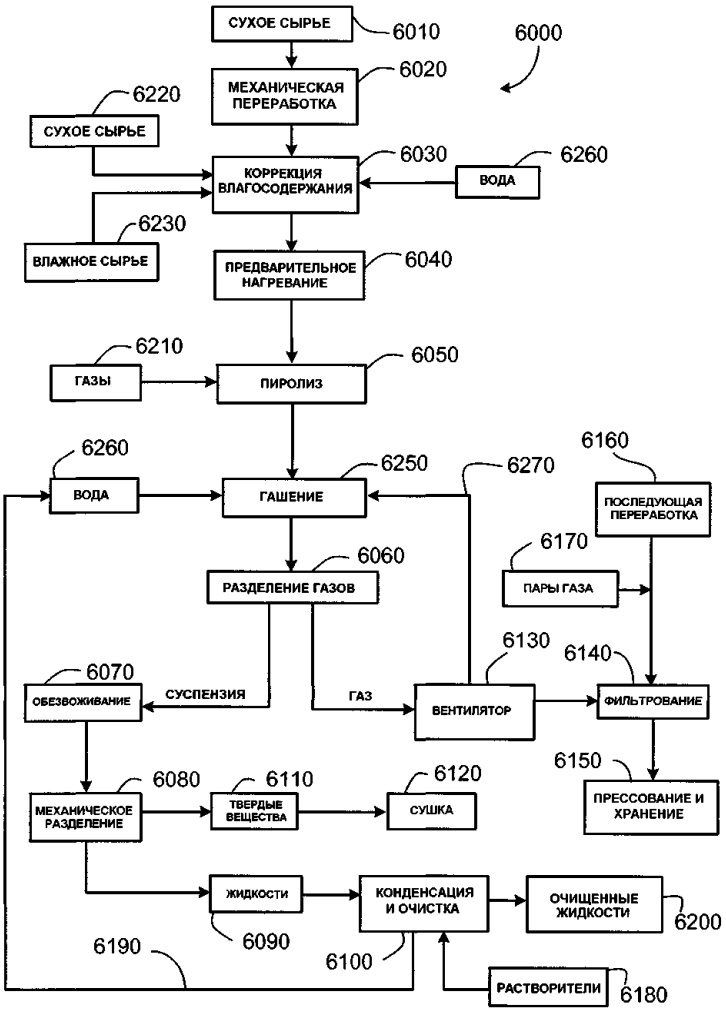
Фиг. 11E


1210
1234
1232
1212
1214
1238
1236
1240
1242
1216
1218
1248
1248
1230
1216
1246
1252
1226
1220
1222
1224
1244
1226
1250

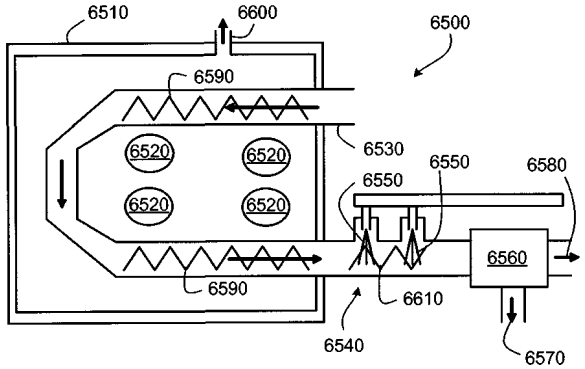
Фиг. 12


ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ
82
92
94
96
84
86
90
60
62
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ
72
70
СОЕДИНИТЕЛЬНЫЙ РУПОР
74
76
78
РУПОР
64
80

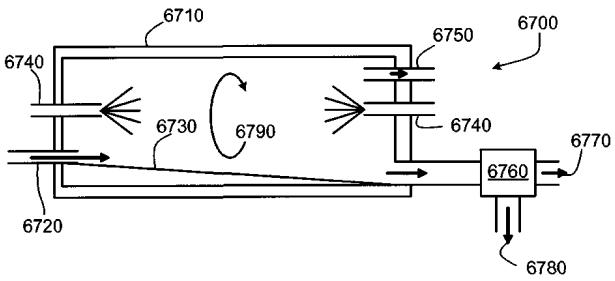
Фиг. 13



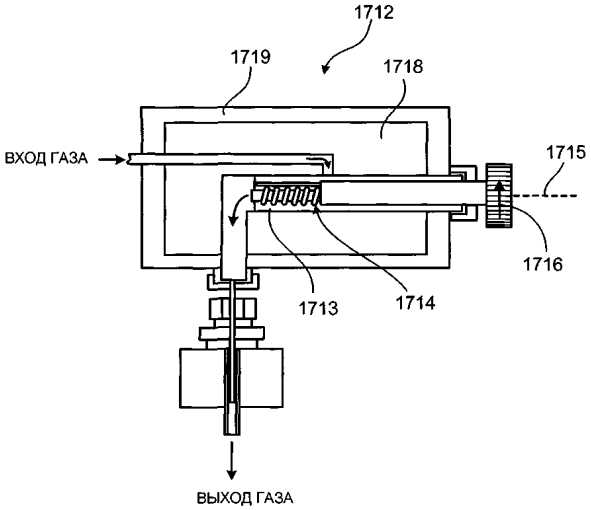
Фиг. 14



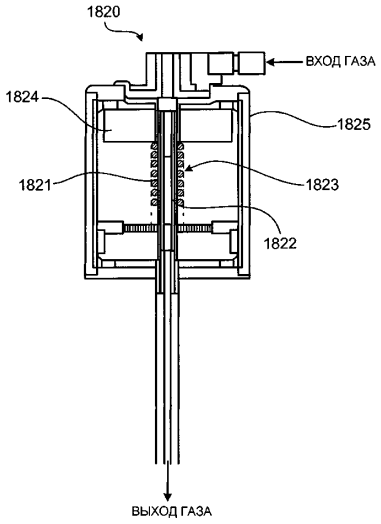
Фиг. 15



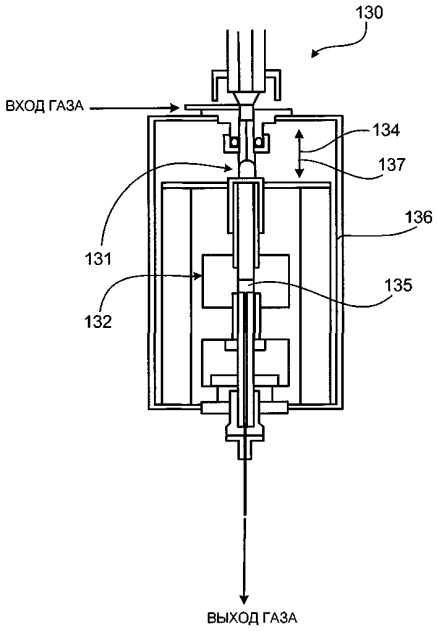
Фиг. 16



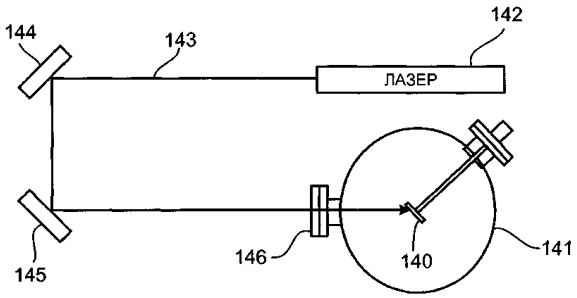
Фиг. 17



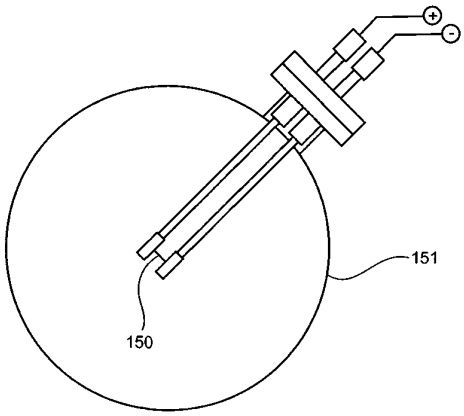
Фиг. 18



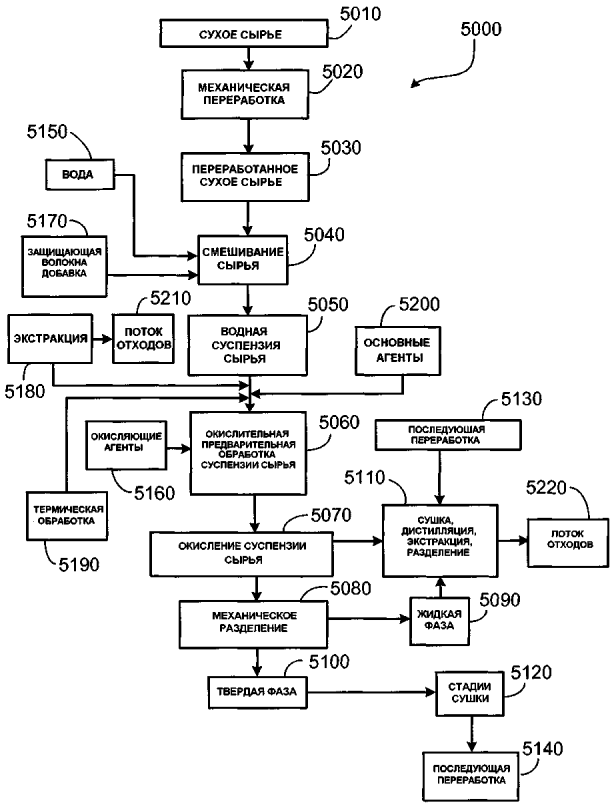
Фиг. 19



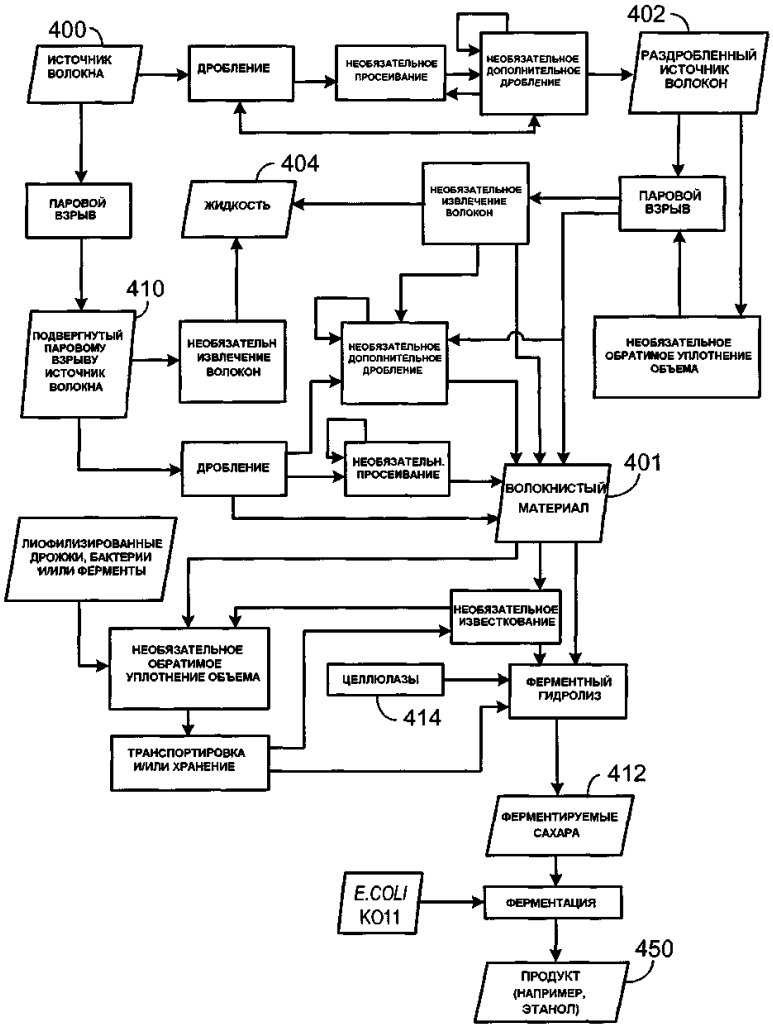
Фиг. 20



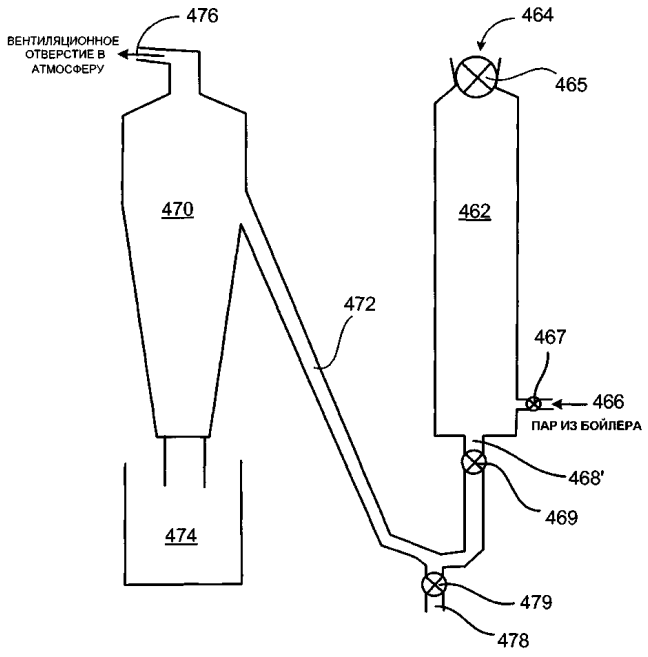
Фиг. 21



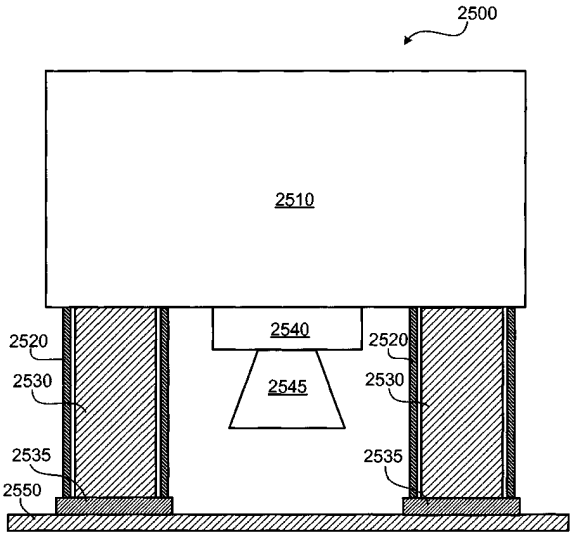
Фиг. 22


400
ИСТОЧНИК ВОЛОКНА
ДРОБЛЕНИЕ
НЕОБЯЗАТЕЛЬНОЕ ПРОСЕИВАНИЕ
НЕОБЯЗАТЕЛЬНОЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ДРОБЛЕНИЕ
402
РАЗДРОБЛЕННЫЙ ИСТОЧНИК ВОЛОКОН
ПАРОВОЙ ВЗРЫВ
404
ЖИДКОСТЬ
НЕОБЯЗАТЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛОКОН
ПАРОВОЙ ВЗРЫВ
410
ПОДВЕРГНУТЫЙ ПАРОВОМУ ВЗРЫВУ ИСТОЧНИК ВОЛОКНА
НЕОБЯЗАТЕЛЬН ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛОКОН
НЕОБЯЗАТЕЛЬНОЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ДРОБЛЕНИЕ
НЕОБЯЗАТЕЛЬНОЕ ОБРАТИМОЕ УПЛОТНЕНИЕ ОБЪЕМА
ДРОБЛЕНИЕ
НЕОБЯЗАТЕЛЬН. ПРОСЕИВАНИЕ
401
ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ
ЛИОФИЛИЗИРОВАННЫЕ ДРОЖЖИ, БАКТЕРИИ И/ИЛИ ФЕРМЕНТЫ
НЕОБЯЗАТЕЛЬНОЕ ИЗВЕСТКОВАНИЕ
НЕОБЯЗАТЕЛЬНОЕ ОБРАТИМОЕ УПЛОТНЕНИЕ ОБЪЕМА
ЦЕЛЛЮЛАЗЫ
414
ФЕРМЕНТНЫЙ ГИДРОЛИЗ
ТРАНСПОРТИРОВКА И/ИЛИ ХРАНЕНИЕ
412
ФЕРМЕНТИРУЕМЫЕ САХАРА
E.COLI KO11
ФЕРМЕНТАЦИЯ
450
ПРОДУКТ (НАПРИМЕР, ЭТАНОЛ)

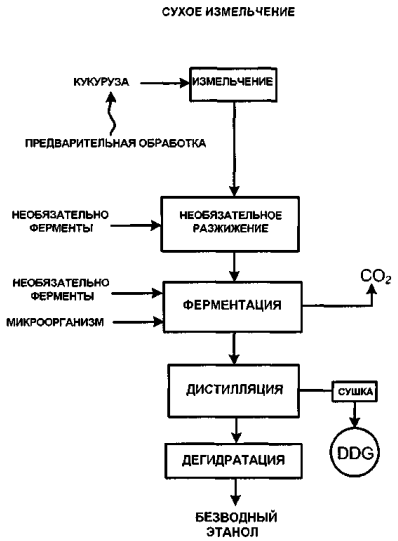
Фиг. 23


476
ВЕНТИЛЯЦИОННОЕ ОТВЕРСТИЕ В АТМОСФЕРУ
464
465
470
462
472
467
466
ПАР ИЗ БОЙЛЕРА
468'
469
474
479
478

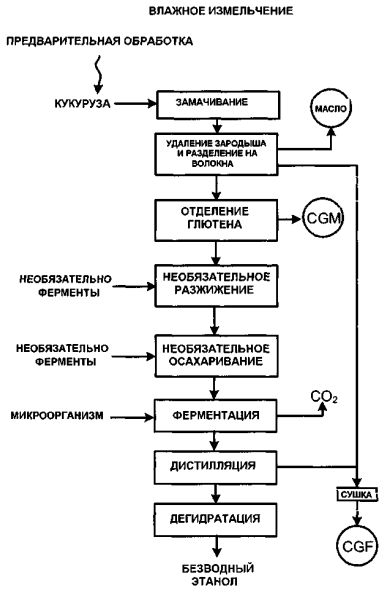
Фиг. 24



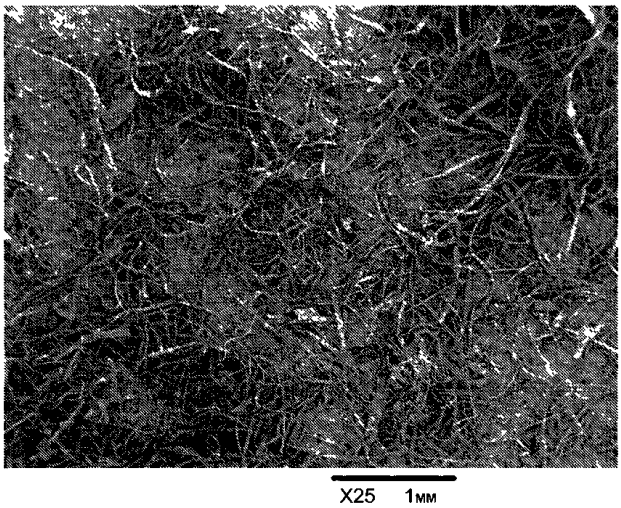
Фиг. 25



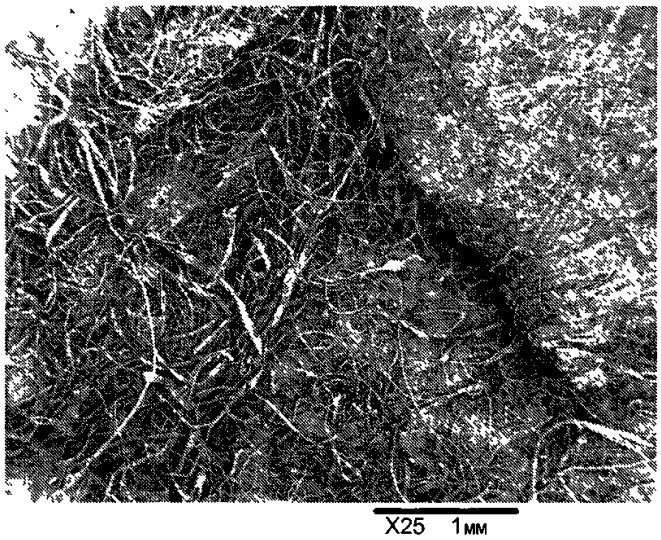
Фиг. 26



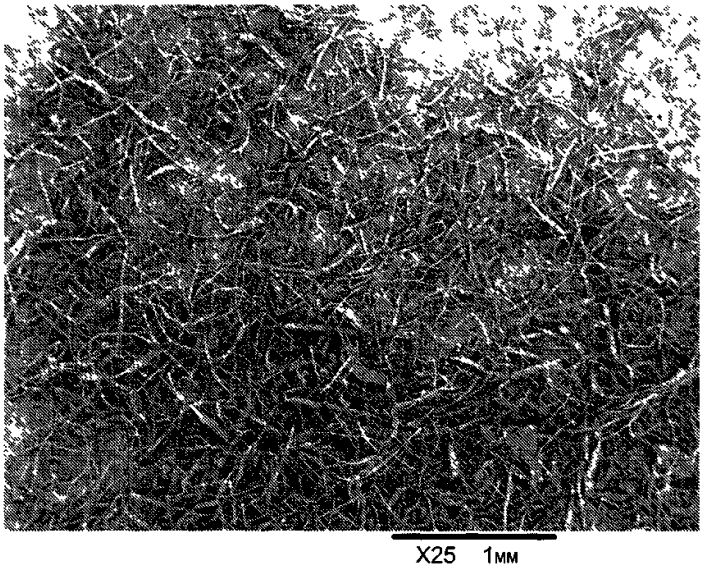
Фиг. 27



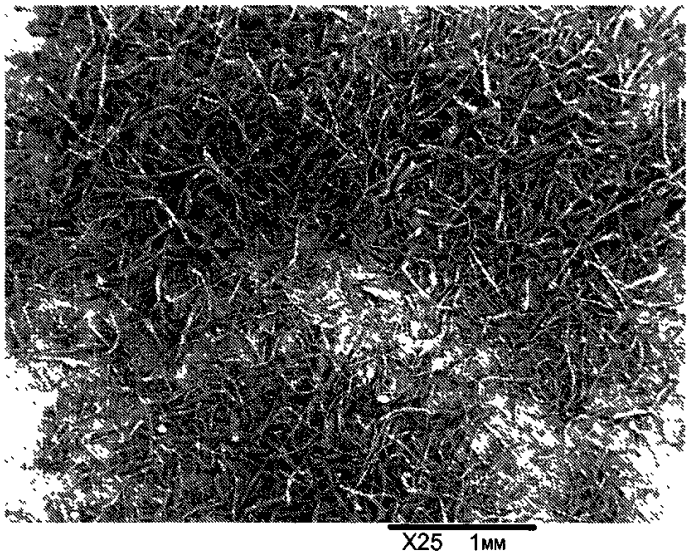
Фиг. 28



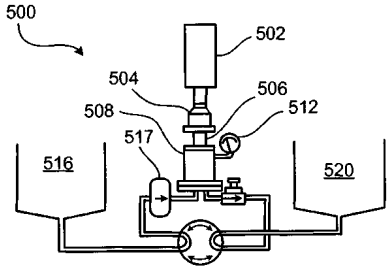
Фиг. 29



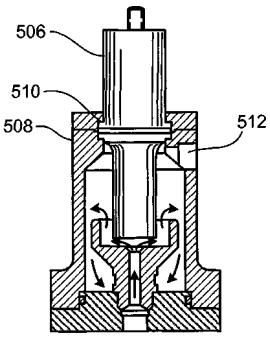
Фиг. 30



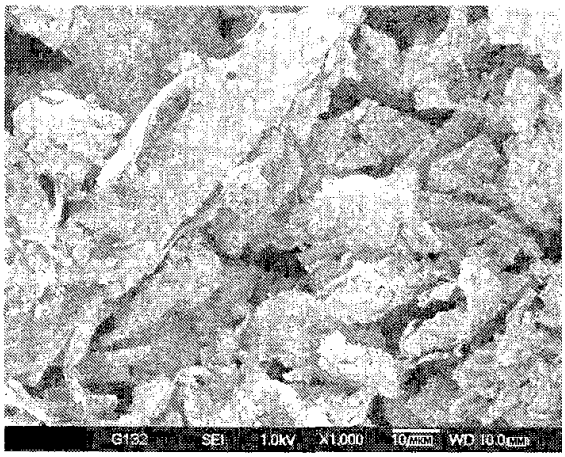
Фиг. 31



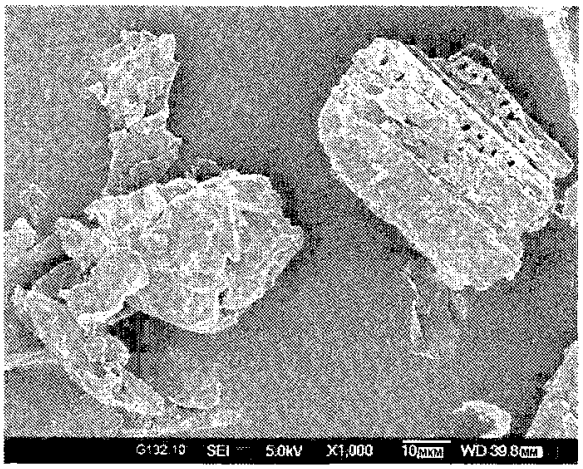
Фиг. 32



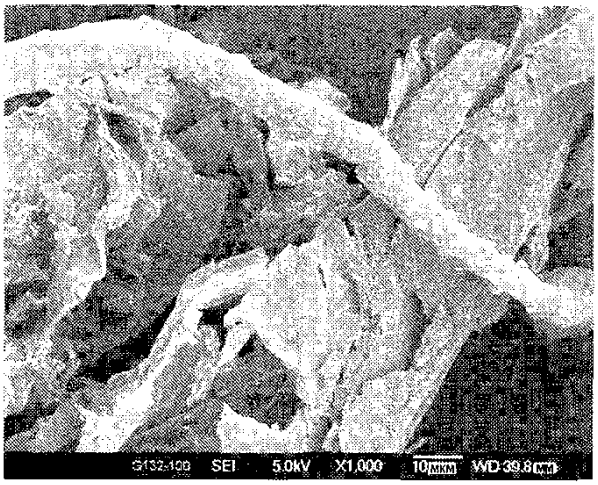
Фиг. 33



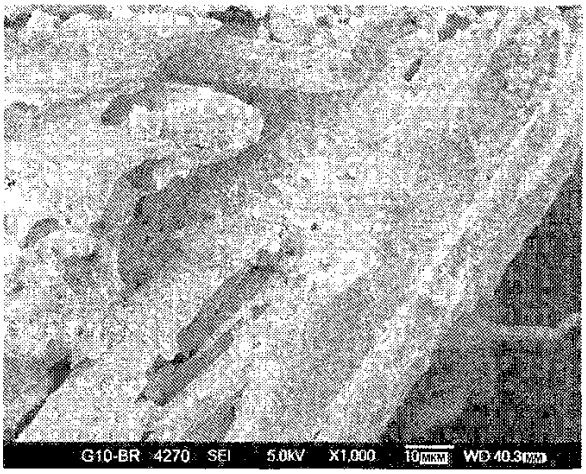
Фиг. 34



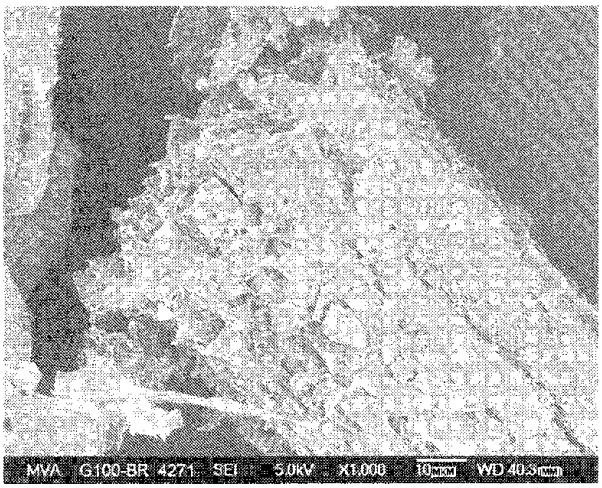
Фиг. 35



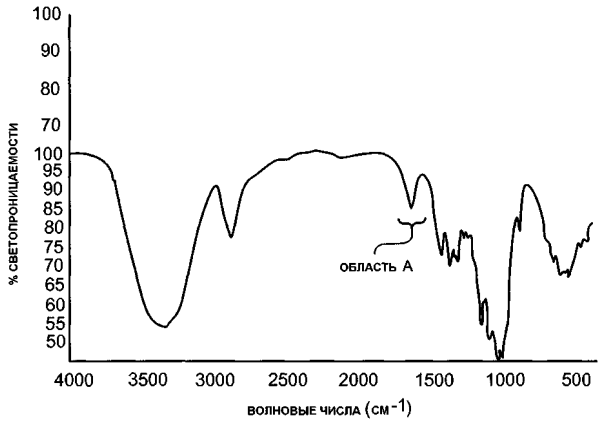
Фиг. 36



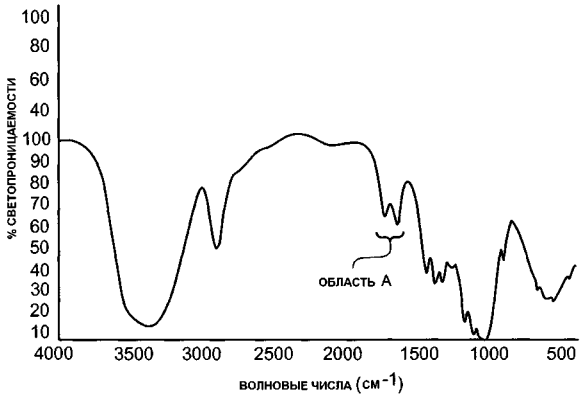
Фиг. 37



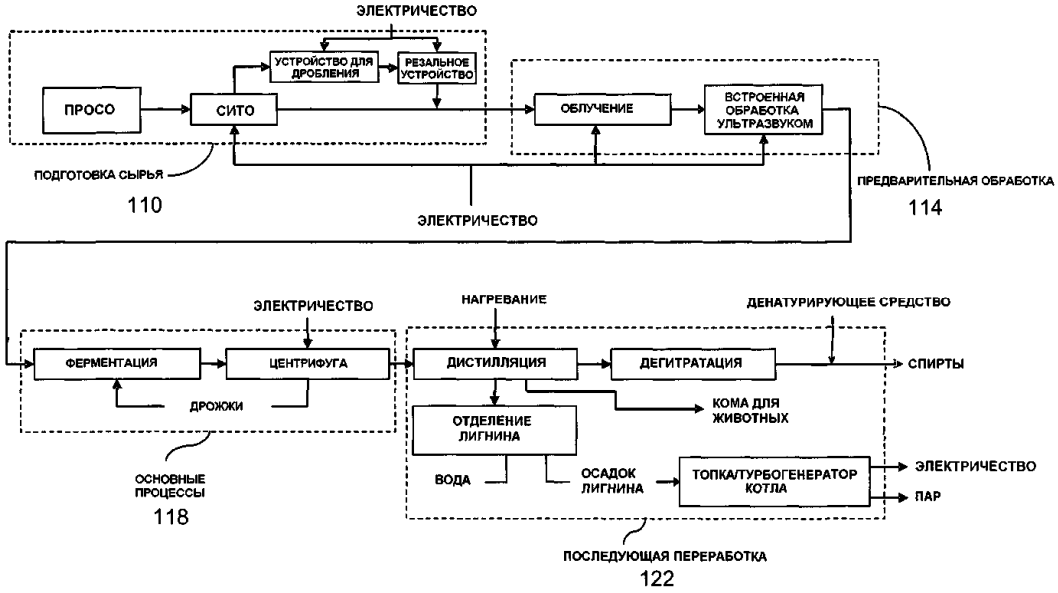
Фиг. 38



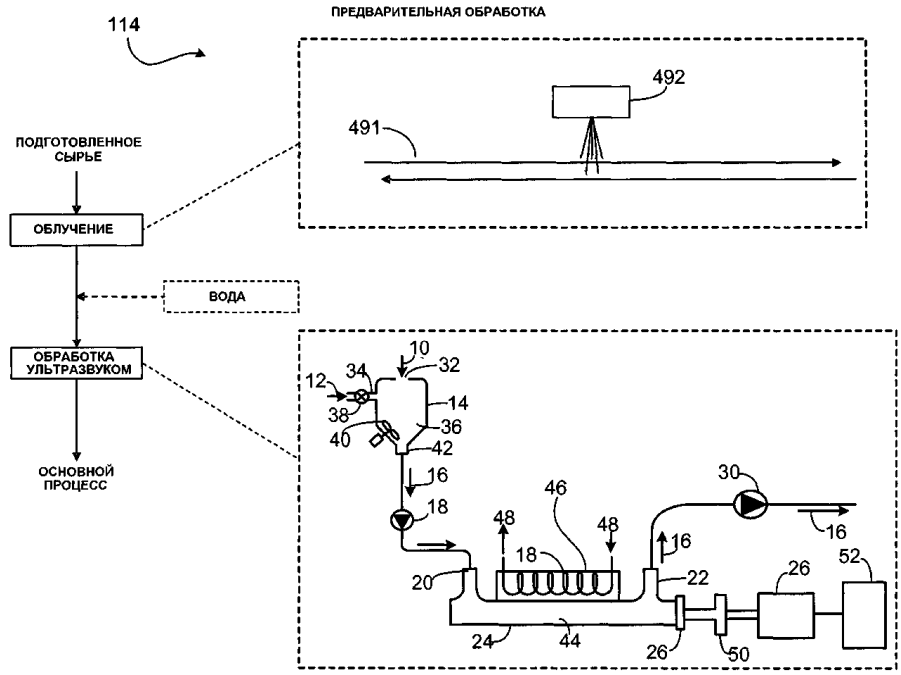
Фиг. 39



Фиг. 40


ЭЛЕКТРИЧЕСТВО
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ДРОБЛЕНИЯ
РЕЗАЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО
ПРОСО
СИТО
ОБЛУЧЕНИЕ
ВСТРОЕННАЯ ОБРАБОТКА УЛЬТРАЗВУКОМ
ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ
110
ЭЛЕКТРИЧЕСТВО
ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА
114
ЭЛЕКТРИЧЕСТВО
НАГРЕВАНИЕ
ДЕНАТУРИРУЮЩЕЕ СРЕДСТВО
ФЕРМЕНТАЦИЯ
ЦЕНТРИФУГА
ДИСТИЛЛЯЦИЯ
ДЕГИТРАТАЦИЯ
СПИРТЫ
ДРОЖЖИ
КОМА ДЛЯ ЖИВОТНЫХ
ОТДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА
ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ
118
ВОДА
ОСАДОК ЛИГНИНА
ТОПКА/ТУРБОГЕНЕРАТОР КОТЛА
ЭЛЕКТРИЧЕСТВО
ПАР
ПОСЛЕДУЮЩАЯ ПЕРЕРАБОТКА
122

Фиг. 41


114
ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА
492
491
ПОДГОТОВЛЕННОЕ СЫРЬЕ
ОБЛУЧЕНИЕ
ВОДА
ОБРАБОТКА УЛЬТРАЗВУКОМ
ОСНОВНОЙ ПРОЦЕСС
10
32
34
12
14
38
36
40
42
16
18
46
48
48
30
16
16
18
52
20
22
26
24
44
26
50

Фиг. 42