

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201990510** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2019.11.29

(51) Int. Cl. *C12P 7/52* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2014.03.07

(54) **ОБРАБОТКА И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИОМАССЫ**

(31) 61/774,684; 61/774,754; 61/774,775; 61/774,780;
61/774,761; 61/774,723; 61/774,773; 61/774,731;
61/774,735; 61/774,740; 61/774,744; 61/774,746;
61/774,750; 61/774,752; 61/793,336

(32) 2013.03.08; 2013.03.08; 2013.03.08; 2013.03.08;
2013.03.08; 2013.03.08; 2013.03.08; 2013.03.08;
2013.03.08; 2013.03.08; 2013.03.08; 2013.03.08;
2013.03.08; 2013.03.08; 2013.03.15

(33) **US**

(62) **201591330; 2014.03.07**

(71) Заявитель:
КСИЛЕКО, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
**Медофф Маршалл, Мастерман Томас
Крейг, Финн Майкл В., Папулис
Эндрю, Корябкина Наталья А. (US)**

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

(57) Биомассу (например, растительную биомассу, биомассу животного происхождения и биомассу бытовых отходов) обрабатывают с получением полезных промежуточных соединений и продуктов, таких как энергия, топливо, продукты питания или материалы. Осахаренную биомассу подвергают ферментации в две стадии с получением двух отдельных продуктов. Второй продукт может представлять собой карбоновую кислоту, которую подвергают взаимодействию со спиртом с получением сложного эфира. Спирт, используемый для этерификации, можно получить из биомассы. Указанный сложный эфир гидрируют в присутствии катализаторов с получением спиртов.

A1

201990510

201990510

A1

ОБРАБОТКА И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИОМАССЫ

5 ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Настоящая заявка включает посредством ссылки полное описание следующих находящихся в процессе одновременного рассмотрения предварительных заявок на патент, поданных 8 марта 2013 года: USSN 61/774684, USSN 61/774773, USSN 61/774731, USSN 61/774735, USSN 61/774740, USSN 61/774744, USSN 61/774746, USSN 61/774750, 10 USSN 61/774752, USSN 61/774754, USSN 61/774775, USSN 61/774780, USSN 61/774761, USSN 61/774723, а также USSN 61/793336, поданной 15 марта 2013 года.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] С ростом спроса на нефть также растет и интерес к возобновляемым сырьевым материалам для производства биотоплива и биохимических реагентов. Применение 15 лигноцеллюлозной биомассы в качестве сырья для таких производственных процессов изучается с 1970-х годов. Лигноцеллюлозная биомасса представляет интерес, поскольку она широко распространена, относится к возобновляемым ресурсам, производится внутри страны и не применяется в пищевой промышленности.

[0003] На сегодняшний день доступно большое количество потенциального 20 лигноцеллюлозного сырья, включающего, в частности, сельскохозяйственные отходы, древесную биомассу, бытовые отходы, масличные семена/жмых и морские водоросли. В настоящее время указанные материалы либо используют в качестве корма для животных, биогумусных материалов, топлива для сжигания в установке для совместного производства тепловой и электрической энергии, либо захоранивают на свалках.

25 [0004] Лигноцеллюлозная биомасса содержит кристаллические целлюлозные фибриллы, встроенные в гемицеллюлозную матрицу, окруженную лигнином. Это обеспечивает компактную матрицу, труднодоступную для ферментов и для других химических, биохимических и/или биологических процессов. Материалы целлюлозной биомассы (т.е. материал биомассы, из которого был удален лигнин) являются более доступными для 30 ферментов и других процессов превращения, но даже в этом случае природные целлюлозные материалы часто обеспечивают низкий выход (от теоретического выхода) при приведении в контакт с гидролизующими ферментами. Лигноцеллюлозная биомасса имеет даже большую сопротивляемость воздействию ферментов. Кроме того, каждый тип

лигноцеллюлозной биомассы имеет собственное конкретное соотношение целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0005] В целом, настоящее изобретение относится к системам, способам и процессам превращения сырьевого материала биомассы, например, целлюлозных, крахмальных или лигноцеллюлозных материалов, в полезные первичные продукты, например, спирты, кислоты, сложные эфиры и сахара. Настоящее изобретение также относится к оборудованию, способам и системам для превращения указанных первичных продуктов в полезные вторичные продукты, например, для превращения сложных эфиров в спирты (например, н-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, этанол и смеси любых из перечисленных спиртов) посредством гидрогенолиза.

[0006] Согласно одному аспекту настоящее изобретение относится к способам получения продуктов. Указанный способ включает получение одной или более кислот (например, уксусной кислоты, н-масляной кислоты, изомаляной кислоты) из биомассы, например, осахаренной биомассы, сахаров, например, сахара в осахаренной биомассе, сахарной фракции осахаренной биомассы, и превращение одной или более кислот в один или более сложных эфиров. Указанный способ дополнительно включает гидрирование одного или более сложных эфиров с помощью катализатора и водорода с получением одного или более продуктов, таких как спирты. Необязательно, одну или более кислот получают посредством ферментации сахаров осахаренной биомассы. Необязательно, сахара осахаренной биомассы получают путем осахаривания целлюлозного или лигноцеллюлозного материала биомассы с помощью одного или более ферментов и/или одной или более кислот, например, путем сначала применения кислоты, а затем применения одного или более ферментов. Кроме того, указанный способ может дополнительно включать уменьшение сопротивляемости целлюлозного или лигноцеллюлозного материала обработке, например, путем облучения пучком электронов, например, путем доставки в материал дозы облучения, составляющей от 10 до 200 Мрад. Необязательно, катализатор может включать металл, такой как Pt, Pd, Re, Os, Ru, Rb, Ni, Co, Mo, W, Zn, Cr, Cu, оксиды перечисленных металлов и их комбинации. При гидрировании давление водорода составляет от примерно 5 до 120 атм (от примерно 0,5 МПа до примерно 12 МПа) при применении катализатора для получения одного или более спиртов. Необязательно, предложенный способ включает выделение по меньшей мере одной из карбоновых кислот (например, масляной кислоты) перед превращением одной или более кислот в один или более сложных эфиров (например, этилбутират).

Необязательно, способ можно применять для получения сложных эфиров, в том числе, этилбутирата, бутилбутирата, гексилбутирата и октилбутирата. Спиртовую часть сложного эфира можно получить в результате обработки биомассы или с помощью нефтехимической обработки. Карбоновая кислота и спирт могут подвергаться
5 взаимодействию посредством известных химических процессов с получением сложного эфира.

[0007] Другой аспект настоящего изобретения включает способ получения продукта, включающий превращение продукта ферментации осахаренного обработанного
10 лигноцеллюлозного материала в сложный эфир и получение спирта путем пропускания сложного эфира над первым катализатором, например, катализатором в присутствии водорода. Указанный способ может дополнительно включать пропускание сложного эфира над вторым катализатором, например, катализатором. Первый и второй катализаторы могут представлять собой различные типы катализаторов, например, они могут иметь разный состав (например, в том числе, подложки, такие как диоксид кремния
15 и Al_2O_3). Альтернативно, первый и второй катализаторы могут представлять собой один и тот же тип катализаторов.

[0008] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения предложенный способ включает применение первого давления водорода при пропускании сложного эфира над первым катализатором и применение второго давления водорода при
20 пропускании сложного эфира над вторым катализатором, при этом первое давление выше второго давления на по меньшей мере 0,5 атм (примерно 50 кПа). Необязательно, указанный способ может дополнительно включать нагревание первого катализатора до первой температуры при пропускании сложного эфира над первым катализатором и нагревание второго катализатора до второй температуры при пропускании сложного эфира над вторым катализатором, при этом первая температура выше второй температуры на по меньшей мере 10 ° C. Альтернативно, температура второго реактора может быть выше температуры первого реактора и давление между двумя реакторами может быть увеличено. Необязательно, в состав первого и второго катализаторов могут
25 входить металлы, включающие Pt, Pd, Re, Os, Ru, Rh, Ni, Co, Mo, W, Zn, Cr, Cu, оксиды перечисленных металлов и их комбинации. Необязательно, предложенный способ может включать применение давления водорода с давлением от примерно 5 до 120 атм (от примерно 0,5 МПа до примерно 12 МПа). Альтернативно, первый и/или второй катализатор классифицируют как катализатор риформинга.
30

[0009] Согласно другим вариантам реализации изобретения продукт ферментации содержит карбоновую кислоту. Необязательно, карбоновая кислота может содержать от 1 до 20 атомов углерода и от 1 до 5 карбоксильных групп (например, масляная кислота, аспарагиновая кислота). Необязательно, продукт ферментации содержит спирт.

5 Необязательно, сложный эфир может представлять собой, например, этилбутират, пропилбутират, бутилбутират, гексилбутират и октилбутират и изомеры спиртовой и карбоксильной части сложного эфира. То есть, масляная кислота и бутираты могут относиться как к нормальному (n-), так и изо-изомеру. Предложенный способ может дополнительно включать ферментирование биомассы с получением по меньшей мере
10 двух продуктов и превращение включает конденсацию продуктов с получением сложного эфира. Например, масляную кислоту и бутанол можно превратить в бутилбутират и затем, в свою очередь, гидрировать с получением 2 молей бутанола.

[0010] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения указанный способ включает выделение продукта ферментации перед превращением продукта.

15 Необязательно, продукт ферментации можно привести в контакт со смолой и осуществить связывание продукта ферментации со смолой. Кроме того, продукт ферментации можно удалить из смолы путем подкисления продукта ферментации и экстракции подкисленного продукта растворителем (например, спиртом).

[0011] Некоторые варианты реализации указанного способа включают получение
20 обработанного лигноцеллюлозного материала путем облучения лигноцеллюлозного материала пучком электронов. Например, облучение можно выполнить с достижением дозы примерно от 10 до 150 Мрад.

[0012] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения обработанную
25 биомассу подвергают осахариванию путем приведения обработанной биомассы в контакт с ферментом. Указанный способ может включать осахаривание, в результате которого образуется смесь, содержащая глюкозу и ксилозу, и ферментацию, которая может включать ферментацию ксилозы. Кроме того, при ферментации глюкозы может образовываться спирт (например, селективно без ферментации ксилозы), и, необязательно, перед ферментацией ксилозы спирт можно дистиллировать.

30 Необязательно, к осахаренному обработанному материалу можно добавить ксилозу (например, ксилозу в дополнение к той, которая присутствует в обработанном осахаренном материале).

[0013] Согласно другому аспекту настоящее изобретение относится к способу получения продукта, включающему ферментацию первого сахара, полученного при

осахаривании обработанного лигноцеллюлозного материала с помощью первого микроорганизма, и ферментацию второго сахара, полученного из осахаренного обработанного лигноцеллюлозного материала с помощью второго микроорганизма. Кроме того, необязательно, способ может включать дистилляцию продукта ферментации первого сахара перед ферментацией второго сахара. Например, первый сахар может представлять собой глюкозу, и второй сахар может представлять собой ксилозу. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения продукт ферментации первого сахара представляет собой спирт (например, этанол) и продукт ферментации второго сахара представляет собой карбоновую кислоту (например, масляную кислоту). Необязательно, предложенный способ может дополнительно включать добавление к осахаренному материалу ксилозы. Необязательно, к осахаренному материалу можно добавить следующие вещества: кислоты, основания, буферные растворы, аминокислоты, витамины, сырую мелассу, усиленную среду для клостридий, ионы металлов, дрожжевой экстракт, мясные экстракты, овощные экстракты, пептоны, источники углерода, белки, Fe, Mn, Mg, Na, Cu, Zn, п-аминобензойные кислоты, холин, тиамин, альбумин, инозит и их комбинации. Необязательно, обработанный лигноцеллюлозный материал получают путем облучения лигноцеллюлозного материала пучком электронов, например, дозой от примерно 10 до 200 Мрад.

[0014] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения указанный способ дополнительно включает превращение продукта, полученного при ферментации второго сахара, в сложный эфир. Необязательно, указанный сложный эфир можно гидрировать с получением спирта.

[0015] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения предложенный способ включает экстракцию продукта ферментации второго сахара с помощью спирта, включающего н-гексанол, н-октанол, н-деканол, н-додеканол, лауриловый спирт, миристиловый спирт, цетиловый спирт, стеариловый спирт, олеиловый спирт, линолеиловый спирт, изомеры указанных спиртов и их комбинации.

[0016] Некоторые из возможных преимуществ указанных способов будут рассмотрены ниже. Некоторые процессы ферментации подавляются продуктом, так что количество целевого продукта ферментации, которое можно получить, может быть ограничено. Например, ферментация сахаров с получением н-бутанола под действием некоторых видов *Clostridia* часто ограничена одним или двумя процентами, поскольку выше указанных уровней полученный спирт оказывает ингибирующее действие на данный микроорганизм или является токсичным для него. Удаление такого малого

количества н-бутанола из водного отработанного ферментативного бульона может быть непростой задачей. Промежуточным соединением при получении н-бутанола при ферментации является масляная кислота, образующаяся на кислотопродуцирующей фазе ферментации. Масляная кислота обычно является менее ингибирующей или менее токсичной для Clostridia и, таким образом, может накапливаться в более высоких концентрациях, чем бутанол, например, от 4 до 7%. Кроме того, выделение масляной кислоты из ферментативного бульона может представлять собой менее сложную задачу, частично по причине ее более высокой молекулярной массы и частично вследствие ее ионной природы. Масляная кислота представляет собой полезный продукт, например, применяемый в химической, пищевой промышленности, при производстве ароматизаторов, отдушек и в фармацевтической промышленности. Кроме того, масляную кислоту можно гидрировать непосредственно до н-бутанола. Альтернативно, масляную кислоту можно подвергнуть этерификации, например, с получением этилбутирата, при этом указанный продукт можно гидрировать с получением н-бутанола и этанола при более мягких условиях, чем прямое гидрирование. Наряду с указанными преимуществами получение продуктов, например, н-бутанола, из биомассы, как описано в настоящем документе, не требует такого количества высокоэнергетических каталитических стадий, которое необходимо при обработке ископаемых топлив. Например, ископаемые топлива могут иметь высокую концентрацию соединений, которые необходимо удалить перед крекингом или во время него, например, соединения серы, которые должны быть удалены путем гидродесульфирования. При использовании способов, описанных в настоящем документе, для катализаторов (например, катализаторов риформинга), применяемых в указанных процессах, обеспечивают чистый полученный из биомассы сырьевой материал, при этом можно использовать более низкие температуры и давления.

[0017] Другие признаки и преимущества настоящего изобретения будут очевидны из следующего подробного описания и формулы изобретения.

ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0018] Приведенные выше сведения станут очевидны из следующего более конкретного описания типичных вариантов реализации настоящего изобретения, проиллюстрированных на прилагаемых чертежах, где одинаковые номера позиций относятся к одинаковым частям на всех различных изображениях. Чертежи необязательно выполнены в масштабе, вместо этого основной упор сделан на иллюстрацию вариантов реализации настоящего изобретения.

[0019] Фиг. 1 представляет собой схему, иллюстрирующую типичный ферментативный гидролиз биомассы.

[0020] Фиг. 2 представляет собой блок-схему, на которой показаны процессы получения сахарных растворов из сырьевого материала.

5 [0021] Фиг. 3 представляет собой блок-схему, на которой показаны процессы получения сахарных растворов из сырьевого материала при вторичной ферментации.

[0022] Фиг. 4 представляет собой диаграмму, иллюстрирующую схему реакций для превращения сахара в спирт с этилбутиратом в качестве сложного эфира.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

10 [0023] При применении способов и систем, описанных в настоящей заявке, целлюлозные и/или лигноцеллюлозные сырьевые материалы, например, материалы, источником которых может быть биомасса (например, растительная биомасса, биомасса животных, бумага и биомасса бытовых отходов) и которые часто легко доступны, но трудно поддаются обработке, можно превратить в полезные продукты. В настоящее
15 изобретение включены способы и системы для получения полезных первичных продуктов, например, спиртов, кислот и сахаров. Настоящее изобретение также относится к способам и системам для превращения указанных первичных продуктов в полезные вторичные продукты, например, сложные эфиры и спирты (например, бутанол, этанол, сложные эфиры и их смеси).

20 [0024] Ферменты и разрушающие биомассу организмы, которые разлагают биомассу, например, целлюлозные, гемицеллюлозные и/или лигниновые части биомассы, содержат или вырабатывают различные разлагающие клетчатку ферменты (целлюлазы), лигниназы, ксиланазы, гемицеллюлазы или различные разрушающие биомассу метаболиты, представляющие собой маленькие молекулы. На Фиг. 1 приведены некоторые примеры
25 указанных разрушающих биомассу процессов. Сначала целлюлозный субстрат гидролизуют в случайных местах с помощью эндоглюканиз с образованием олигомерных промежуточных соединений. Далее указанные промежуточные соединения служат в качестве субстратов для экзотермического расщепления глюканиз, таких как целлобиогидролаза, с получением целлобиозы из концевых групп целлюлозного
30 полимера. Целлобиоза представляет собой водорастворимый 1,4-связанный димер глюкозы. И наконец, целлобиоза расщепляет целлобиозу с образованием глюкозы. В случае гемицеллюлозы, ксиланаза (например, гемицеллюлаза) воздействует на этот биополимер и высвобождает ксило-олигосахариды и ксилозу в качестве возможных продуктов.

[0025] На Фиг. 2 показаны процессы получения сахаров и продуктов ферментации из сырьевого материала (например, целлюлозных или лигноцеллюлозных материалов). На начальной стадии (210) способ включает, необязательно, механическую обработку целлюлозного и/или лигноцеллюлозного сырьевого материала. Перед и/или после такой

5 обработки сырьевой материал можно обработать с помощью другого способа физической обработки (212), например, с помощью облучения, обработки ультразвуком, парового взрыва, окисления, пиролиза или комбинаций перечисленных способов, для уменьшения или дополнительного уменьшения его сопротивляемости обработке. Сахарный раствор, например, содержащий глюкозу, ксилозу и их комбинации, получают путем осахаривания

10 сырьевого материала (214). Например, осахаривание можно эффективно выполнить путем добавления одного или более ферментов, например, целлюлаз и/или ксиланаз (211), или добавления в любом порядке одного или более ферментов и одной или более кислот. Сахарный раствор можно подвергнуть биообработке (216), например, путем применения микроорганизма для ферментирования сахаров с получением первичного продукта,

15 например, спирта, карбоновой кислоты, кетона, водорода и их комбинаций. Необязательно, ферментация может включать применение более одного микроорганизма и включает более одной стадии ферментации, например, одновременное или последовательное получение одного или более продукта. Необязательно, ферментация может быть селективной в отношении одного сахара. Первичный продукт, полученный на

20 стадии биообработки, можно обработать химическими способами (224). Например, карбоновую кислоту можно гидрировать с получением спирта, подвергнуть этерификации и/или этерифицировать и затем гидрировать. Гидрирование может происходить в реакторе периодического действия или в реакторе непрерывного действия. Необязательно, химическая обработка может включать выделение продукта, например, с

25 помощью экстракции в колонке, экстракции растворителем и/или путем дистилляции. При необходимости, на разных стадиях процесса можно выполнить стадии измерения содержания лигнина (218) и установления или регулировки технологических параметров, основанных на указанном измерении (220), например, как описано в заявке US12/704519, поданной 11 февраля 2011 года, полное описание которой включено в настоящий

30 документ посредством ссылки.

[0026] Согласно аналогичному варианту реализации изобретения Фиг. 3 похожа на Фиг. 2, но имеет другую схему наименований. После осахаривания смесь ферментируют на стадии 217 таким образом, что только один из сахаров подвергается ферментации с образованием первого продукта в смеси, состоящей из по меньшей мере второго

(неферментированного) сахара и полученных при ферментации твердых веществ. Первый продукт выделяют на стадии 225 посредством любого из способов выделения, описанных в настоящем документе. Необязательно, полученные при ферментации твердые вещества можно отделить от по меньшей мере второго (неферментированного) сахара на стадии 232. Вторичный процесс ферментации на стадии 227 превратит второй сахар во второй продукт, который можно отделить на стадии 230 посредством любых из способов выделения, описанных в настоящем документе. Примеры первого и второго сахара могут представлять собой глюкозу и ксилозу, соответственно, при этом глюкоза подвергается превращению на первой стадии ферментации. Например, в зависимости от ферментирующего микроорганизма и/или условий ферментации глюкозу можно превратить в этанол или молочную кислоту. Альтернативно, первый сахар может представлять собой ксилозу, второй сахар может представлять собой глюкозу. В данном случае, ксилоза как продукт ферментации является первым продуктом.

[0027] На Фиг. 4 показан пример схемы реакций для превращения сахара в спирт, в частности, в бутанол. На первой стадии, например, ксилозу подвергают ферментации с получением *n*-масляной кислоты. Следует понимать, что изомаляновая кислота также может подвергаться аналогичным схемам реакций. На второй стадии масляную кислоту приводят в контакт со смолой Amberlite™ 400, функционализированной четвертичным амином. Бутират образует связи с группами четвертичного амина и его экстрагируют из раствора на указанной второй стадии. На третьей стадии смолу и связанный бутират приводят в контакт с сильной кислотой, например, водной серной кислотой, что приводит к протонированию бутирата и образованию свободной масляной кислоты. Затем масляную кислоту можно экстрагировать этанолом или другим спиртом с получением масляной кислоты в спиртовом растворе. На четвертой стадии масляную кислоту и этанол (необязательно, можно добавить дополнительное количество этанола), необязательно, приводят в контакт с катализатором и нагревают (например, до температуры кипения с конденсацией паров, равной от примерно 80 до 90°C при атмосферном давлении), так что протекает реакция этерификации с образованием этилбутирата. На пятой стадии этилбутират гидрируют с получением бутанола и этанола, применяя водород и катализатор (например, Re/Al_2O_3). Стадию гидрирования можно выполнить в любом реакторе, подходящем для проведения процессов гидрирования.

[0028] С помощью ферментации можно получить карбоновую кислоту, например, как описано в заявке US13/177827, поданной 7 июля 2011 года, и заявке US13/668358, поданной 5 ноября 2012 года, полное описание которых включено в настоящий документ

посредством ссылки. Карбоновая кислота может представлять собой, например, любую карбоновую кислоту, содержащую от 1 до 20 атомов углерода и от 1 до 5 групп карбоновой кислоты (-CO₂H) (например, от 1 до 10 атомов углерода и от 1 до 4 групп карбоновой кислоты, от 1 до 5 атомов углерода и от 1 до 3 групп карбоновой кислоты).

5 Например, некоторые карбоновые кислоты, которые можно использовать в способах, описанных в настоящем документе, представляют собой уксусную кислоту, пропионовую кислоту, винную кислоту, малоновую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, бензойную кислоту, фталевую кислоту, малеиновую кислоту, глюконовую кислоту, травматиную кислоту, муконовую кислоту, масляную кислоту
10 (например, н-масляную кислоту, изомаляную кислоту), валериановую кислоту, капроновую кислоту, лауриновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту и арахидиновую кислоту.

[0029] Сахара из биомассы могут включать один или более сахаров. Например, некоторые ферментирующие виды микроорганизмов могут потреблять более одного
15 сахара одновременно или последовательно. Некоторые ферментирующие виды микроорганизмов предпочитают один сахар. Например, некоторые микроорганизмы могут предпочитать ферментацию фруктозы, как описано в заявке PCT/US12/71097, поданной 20 декабря 2012 года, где в качестве государства, в котором заявитель намерен
20 получить патент, указаны США, и опубликованной на английском языке. Необязательно, сахарный раствор можно обработать перед любой стадией ферментации. Например, осахаренный раствор, полученный с применением способов, описанных в настоящем документе, можно подвергнуть очистке и/или обработать посредством фильтрации (например, в том числе, фильтрации с применением вращающегося вакуумного барабана), хроматографии (например, хроматографии с псевдодвижущимся слоем), электродиализа,
25 в том числе биполярного электродиализа, кристаллизации и комбинаций перечисленных способов. Необязательно, обработка может включать ферментацию одного сахара в смеси двух сахаров и удаление продукта ферментации, при этом оставшийся сахарный раствор по существу представляет собой второй сахар, который легче использовать, например, подвергнув выделению и/или ферментации (например, с получением карбоновой
30 кислоты). Некоторые типичные способы очистки и/или обработки, которые можно использовать, описаны в находящихся в процессе одновременного рассмотрения предварительных заявках US61/774775, US61/774780 и US61/774761, описание которых включено в настоящий документ посредством ссылки. В некоторых случаях, источник биомассы может обеспечить более высокое количество по существу только одного сахара,

например, некоторые виды бумажной продукции, хлопок и другая биомасса, которая почти полностью является источником глюкозы с небольшим, если и есть, содержанием ксилозы. Другие источники биомассы могут обеспечить главным образом ксилозу и/или лигнин.

- 5 [0030] Некоторые подходящие микроорганизмы, продуцирующие бутират, могут включать *C. saccharobutylaceticum*, *C. saccharoperbutylaceticum*, *C. saccharobutylicum*, *C. Puniceum*, *C. beijerinckii*, *C. acetobutylicum*, *C. acetobutylicum*, *C. roseum*, *C. aurantibutyricum*, *C. felsineum* и *C. tyrobutyricum*. Может быть целесообразным вводить во время ферментации добавки, например, кислоты, основания, буферные растворы, аминокислоты, витамины, сырую мелассу, усиленную среду для клостридий (RCM), ионы металлов, дрожжевой экстракт, кубовые остатки, мясные экстракты, овощные экстракты, пептоны, источники углерода и белки. Например, может быть полезным добавление ионов металлов Fe, Mn, Mg, Na, Cu, Zn и их комбинаций. Могут быть полезными и другие добавки, например, *p*-аминобензойные кислоты, холин, инозит, тиамин и альбумин.
- 10
- 15 [0031] Предпочтительной добавкой, которую можно использовать, является кубовый остаток от ферментированного осаждаемого лигноцеллюлозного или целлюлозного материала (например, биомассы). Например, при дрожжевой ферментации осаждаемого материала, описанного в настоящем документе, получают этанол, который можно дистиллировать с получением кубового остатка. Кубовый остаток, содержащий
- 20 дрожжевые клетки и отработанную биомассу (например, лигнин, неферментированные сахара, белки) можно применять в качестве добавки при вторичной ферментации. Необязательно, перед применением кубовый остаток можно очистить, например, способами, описанными в настоящем документе (например, с применением вращающихся вакуумных барабанных фильтров, хроматографии с псевдодвижущимся слоем и усовершенствованной хроматографии с псевдодвижущимся слоем, фильтрации, осадения). Концентрация твердых веществ (например, растворенных и/или суспендированных твердых веществ) может составлять по меньшей мере примерно 5 % масс. (например, по меньшей мере примерно 10 % масс., по меньшей мере примерно 20 % масс., по меньшей мере примерно 20 % масс., по меньшей мере примерно 30 % масс., по
- 25
- 30 меньшей мере примерно 40 % масс., по меньшей мере примерно 50 % масс., по меньшей мере примерно 60 % масс., от примерно 10 до 90 % масс., от примерно 20 до 60 % масс.). Кубовый остаток применять непосредственно в дистилляции или его можно разбавить растворителем (например, водой) и использовать в виде по меньшей мере 5 % масс. кубового остатка в растворителе (например, по меньшей мере 10 % масс., по меньшей

мере 20 % масс., по меньшей мере 30 % масс., по меньшей мере 40 % масс., от примерно 10 до 80 % масс., от примерно 10 до 60 % масс., от примерно 10 до 50 % масс., от примерно 20 до 50 % масс., от примерно 20 до 40 % масс.). Добавку кубового остатка можно применять в комбинации с другой добавкой, описанной в настоящем документе, и
5 дополнительными сахарами (например, глюкозой и/или ксилозой).

[0032] При ферментации рН ферментируемой среды может являться важным параметром с точки зрения контролирования процесса. Буферные растворы, например, фосфатные, сульфатные и ацетатные буферные растворы, помогают поддерживать заданное значение рН. Для поддержания и/или изменения или регулирования рН можно также
10 осуществить добавление кислот и оснований (например, гидроксида аммония, гидроксидов натрия и калия, уксусной кислоты, серной кислоты, фосфорной кислоты, азотных кислот) перед ферментацией, после и в процессе ферментации. При ферментации, оптимальное значение рН составляет от примерно 2 до 8 (например, от примерно 3 до 8, от примерно 4 до 8, от примерно 4 до 7). Поддержание рН выше
15 критического значения, например, выше примерно 3 (например, выше примерно 3,5, выше примерно 4), путем добавления основания часто позволяет улучшить процесс ферментации. Такое регулирование может быть особенно важным при применении кислотопродуцирующих бактерий, поскольку кислые продукты могут понижать рН при ферментации до значений, которые являются токсичными для микроорганизмов.

[0033] Кроме того, определяющим и важным параметром при ферментации может быть температура. Оптимально, температуру поддерживают в диапазоне от примерно 20 до 50°C (например, от примерно 20 до 40°C, от примерно 30 до 40°C). В некоторых случаях для стимулирования требуемой фазы ферментации, например, кислотообразования, сольвентогенеза, фазы логарифмического роста, споруляции, можно
25 использовать более низкие или более высокие температуры относительно оптимальной температуры.

[0034] Для анаэробных микроорганизмов предпочтительно проводить ферментацию в отсутствии кислорода, например, под подушкой инертного газа, такого как N₂, Ar, He, CO₂ или их смеси. Кроме того, смесь можно постоянно барботировать инертным газом,
30 проходящим через бак или биореактор во время части процесса или всего процесса ферментации.

[0035] Ферментирующий или осахаривающий микроорганизм можно иммобилизовать на подложке. Например, применение такого процесса описано в патенте США 5563069. Микроорганизм можно расположить на подложке из целлюлозного или

лигноцеллюлозного материала, как описано в заявке US12/782543, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

[0036] Продукт ферментации можно удалить из ферментируемой среды с помощью любых подходящих средств. Например, масляную кислоту и другие продукты ферментации можно удалить/очистить путем добавления к ферментационному раствору основания, добавления к ферментационному раствору кислоты, с помощью экстракции, фильтрации, центрифугирования, дистилляции, фильтрации в перекрестном потоке, мембраной фильтрации, переноса, электродиализа, адсорбции и/или связывания со смолой или другим твердым веществом и комбинаций перечисленных способов.

5

10 Не обязательно, после очистки, если указанный продукт является влажным, его можно высушить, например, путем приведения продукта в контакт с молекулярными ситами или другими осушителями (например, сульфатом натрия, сульфатом магния). Экстракционный способ для органических кислот, включающий образование аддукта алкиламина в водном растворе, который затем можно экстрагировать из водной фазы,

15 описан в заявке US12/935075, поданной 27 марта 2009 года, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки. Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации изобретения органические кислоты (например, масляную кислоту) можно экстрагировать путем адсорбции/образования аддукта/связывания с твердой подложкой, например, подложкой из смолы, твердой

20 подложкой и/или полимерной подложкой.

[0037] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения ферментированный продукт можно экстрагировать непосредственно из ферментационного раствора или из раствора, который был подвергнут дистилляции. Экстрагирующий растворитель может представлять собой, например, спирт, простой эфир, масло (например, касторовое масло,

25 кокосовое масло, пальмовое масло). Например, в случае экстракции карбоновой кислоты (например, масляной кислоты) некоторые особенно полезные спирты представляют собой жирные спирты, например, содержащие от 6 до 20 атомов углерода и от 1 до 5 спиртовых функциональных групп (например, н-гексанол, н-октанол, н-деканол, н-додеканол, лауриловый спирт, миристиловый спирт, цетиловый спирт, стеариловый спирт,

30 олеиловый спирт, линолеиловый спирт, изомеры перечисленных спиртов и их комбинации). Перед экстракцией кислоту можно подвергнуть протонированию путем обработки раствора, содержащего указанную кислоту минеральной кислотой для доведения величины рН до примерно 3 (например, от примерно 2 до 4).

[0038] Кислоту можно этерифицировать, как описано в настоящем документе, с получением сложного эфира. Кроме того, для этерификации полученной при ферментации кислоты можно применять спирты, перечисленные в настоящем документе. Этерификацию можно выполнить в экстракционном растворе. Например, в экстрагирующий растворитель можно добавить спирт. Если экстрагирующий растворитель представляет собой спирт, то указанный спирт можно непосредственно использовать для этерификации с концентрированием или разбавлением спирта или без. Например, масляную кислоту, полученную при ферментации биомассы, можно протонировать путем добавления к ферментированному раствору серной кислоты. Затем масляную кислоту можно дистиллировать из подкисленного раствора. Далее дистиллят можно экстрагировать в спирт (например, н-октанол). К экстрагированной кислоте можно добавить кислотный катализатор, и нагревать спирт и раствор с получением сложного эфира. Альтернативно, ферментированный раствор можно подкислить и затем непосредственно экстрагировать спиртом (например, октанолом). Далее смесь можно этерифицировать.

[0039] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения смолы, применяемые для адсорбции органических кислот (например, масляной кислоты), могут представлять собой полимеры с ионообменными свойствами, например, содержащие четвертичные аминовые функциональные группы, которые способны к ионному обмену с кислым протоном кислоты. Например, Amberlite™ IRA 410, Amberlite™ IRA-67, Amberlite™ 96, Amberlite™ XAD-1180M, Amberlite™ XAD-2, Amberlite™ 400 и Amberlite™ IRN150. Раствор, содержащий органическую кислоту, можно привести в контакт с ионообменной смолой путем пропускания раствора через насадочную колонку (например, стеклянную, металлическую, пластмассовую) со смолой. Необязательно, раствор, содержащий органическую кислоту, можно объединить со смолой в сосуде (например, в периодическом режиме) и перемешивать (например, встряхивать, смешивать) в течение от нескольких минут до нескольких часов (например, от 1 минуты до 24 часов, от 1 минуты до 12 часов, от 1 минуты до 8 часов, от 1 минуты до 4 часов, от 1 минуты до 1 часа, от 1 часа до 4 часов, от 1 часа до 12 часов). Раствор, обедненный органической кислотой, можно декантировать или отфильтровать от смолы в периодическом режиме через промежуток времени, достаточный для адсорбирования/связывания по меньшей мере некоторого количества органической кислоты. При применении способов периодического отделения или способов отделения в колонке количество масляной

кислоты можно отслеживать с помощью любого подходящего способа, например, анализа равновесного пара, титрования и ВЭЖХ.

[0040] Смолу для адсорбирования органической кислоты можно привести в контакт с ферментационным раствором во время процесса ферментации или после завершения ферментация. Например, активную ферментируемую среду можно прокачать через колонку со смолой или указанную смолу можно добавить в ферментативный бульон.

[0041] Например, органическую кислоту можно удалить из смолы путем приведения в контакт смолы и связанной органической кислоты с кислым раствором. Например, кислый раствор может включать минеральную кислоту (например, соляную, серную, фосфорную, азотную кислоту) или кислота может представлять собой органическую кислоту (уксусную кислоту, трифторуксусную кислоту). В целом, предпочтительно использовать кислоту с низким значением pK_a , например, примерно ниже, чем pK_a масляной кислоты, например, с pK_a менее примерно 4, менее примерно 3, менее примерно 2. pH раствора после подкисления оптимально составляет от примерно 1 до 6 (например, от примерно 2 до 5, от примерно 2 до 4). Для облегчения экстракции органической кислоты или соли органической кислоты из смолы может быть предпочтительным использовать растворитель, содержащий или не содержащий воду. Например, растворитель может представлять собой спирт (например, метанол, этанол, пропанол, бутанол или спирты жирных кислот, описанные ранее), простой эфир (например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, метил-трет-бутиловый эфир, диизопропиловый эфир), ацетонитрил, ацетон, бутилацетат, диметилформамид, этилацетат и их комбинации. Указанные соединения можно объединять в любом процентном соотношении с водой и друг с другом. Предпочтительный способ удаления адсорбированной органической кислоты из насадочной колонки со смолой состоит в элюировании с помощью подкисленного спирта (например, этанола и/или метанола с добавлением кислоты) или раствора подкисленного спирта/воды (например, этанола/воды, метанола/воды с добавлением кислоты). После удаления кислоты смолы можно использовать повторно, например, путем промывания избыточным количеством подкисленного раствора с последующим промыванием водой, необязательно, деионизированной водой.

[0042] Подкисленный элюент/экстрагирующий раствор, полученный при обработке смолы, содержащий карбоновую кислоту, можно нейтрализовать путем добавления основания. В результате такой процедуры можно получить соль карбоновой кислоты. Соли карбоновой кислоты можно испарить до сухости и затем высушить в сушильном

шкафу (например, при температуре от 80 до 100°C). Далее соли можно использовать в реакциях этерификации при необязательном повторном подкислении перед реакцией.

[0043] В качестве альтернативы подкислению для удаления органической кислоты из смолы, кислый протон органической кислоты можно удалить с помощью ионообмена с катионом с получением соли органической кислоты. Некоторые подходящие для обмена ионы включают, например, ионы четвертичного аммония, ионы щелочных металлов и ионы щелочноземельных металлов, ионы переходных металлов и их комбинации. Таким образом, полученную соль карбоновой кислоты можно дополнительно обработать, как было описано ранее.

10 [0044] Получение сложных эфиров, описанных в настоящем документе, из карбоновых кислот можно выполнить путем применения любого спирта, например, спиртов, содержащих от 1 до 20 атомов углерода и от 1 до 5 спиртовых групп (например, от 1 до 10 атомов углерода и от 1 до 4 спиртовых групп, от 1 до 10 атомов углерода и от 1 до 2 спиртовых групп). Некоторые типичные спирты представляют собой метанол, 15 этанол, пропанол, н-бутанол, н-гексанол, н-октанол, н-деканол, н-додеканол, лауриловый спирт, миристиловый спирт, цетиловый спирт, стеариловый спирт, олеиловый спирт, линолеиловый спирт, диолы (например, этиленгликоль), триолы (например, глицерин), полиолы, изомеры указанных соединений и их комбинации. Этерификацию можно выполнить при избытке спирта, например, при молярном отношении от примерно 1 до 50, 20 с применением разбавляющего растворителя или без него. Реакцию этерификации можно выполнить при температурах от примерно 80 до 300° С (например, от примерно 80 до 200°C, от примерно 80 до 150°C) и при давлениях от примерно 1 до 30 атм (от примерно 0 до примерно 3 МПа) (например, от примерно 1 до 20 атм (от примерно 0,1 МПа до примерно 2 МПа), от примерно 1 до 10 атм (от примерно 0,1 МПа до примерно 1 МПа)). 25 Согласно некоторым вариантам реализации изобретения используемый спирт включает спирт, полученный при ферментации осажаренных лигноцеллюлозных или целлюлозных сырьевых материалов, например, как описано в настоящем документе, можно использовать этанол и/или бутанол. Кроме того, спирт можно получить из других возобновляемых источников сахара и с применением других способов, например, указанные 30 источники могут включать крахмал и сахара, полученные из кукурузных зерен, сахарного тростника, фруктов, бобовых и/или свеклы. Этанол и бутанол представляют собой особенно подходящие спирты, которые можно получить способом, описанным в настоящем документе. Кроме того, спирт можно получить из источников углеводов.

[0045] Реакцию этерификации можно облегчить путем применения катализатора, например, кислотного катализатора. Кислотный катализатор может быть гомогенным или гетерогенным. Некоторые подходящие гомогенные кислотные катализаторы включают серную, фосфорную, азотную, соляную и трифторуксусную кислоту. Гетерогенные кислотные катализаторы включают смолы или функционализированные полимеры, например, сульфонированные полистироловые смолы. Кислоты могут представлять собой твердые катализаторы, например, такие как цеолиты, сульфонированные углероды, оксид алюминия, глины, алюмосиликаты, гетерополикислоты, диоксид кремния и их комбинации. Дегидратирующие средства, например, молекулярные сита, можно применять наряду с катализаторами или после этерификации для удаления воды, образовавшейся в процессе этерификации. Для удаления воды можно применять и другие способы, например, дистилляцию с применением низкипящего азеотропа с толуолом.

[0046] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения кислоту (например, масляную кислоту) можно подвергнуть этерификации, пока она связана со смолой, применяемой для адсорбции органических кислот. Затем сложный эфир можно экстрагировать в растворитель, например, растворители, описанные ранее, для удаления из смолы протонированной кислоты.

[0047] Согласно другим необязательным вариантам реализации изобретения сложные эфиры можно получить с помощью микроорганизма. Например, *Staphylococci* можно объединить с карбоновыми кислотами (например, масляной кислотой) и спиртами (например, этиловым спиртом) с получением этилбутирата. Также можно использовать другие карбоновые кислоты, спирты и комбинации микроорганизмов. Другие сложные эфиры, которые могут образоваться из кислот и спиртов, полученных из сахаров под действием микроорганизмов (например, *S. cerevisiae*), включают изоамилацетат, этилкапроат, этилкаприлат, этилкапроат, фенилэтилацетат, этиллаурат, этилмирилат и этилпальмитат.

[0048] Сложный эфир можно отделить от избытка спирта, непрореагировавшей кислоты и примесей любым подходящим способом. Например, можно использовать дистилляцию, хроматографию, фильтрацию. При наличии какого-либо избытка кислоты ее также можно удалить путем пропускания над/через ионообменный материал, например, как описано ранее. Кроме того, сложный эфир можно просто использовать в виде смеси, главным образом, с избытком спирта, например, в качестве прямого топлива или топливной добавки, например, распределяемой в реформуляторы, для получения высокооктанового топлива и/или топливной добавки. Специалистам в данной области

техники очевидны и другие виды применения в виде смеси в химической, пищевой промышленности, в промышленности по производству вкусовых и ароматических средств и фармацевтической промышленности.

5 [0049] Органические кислоты, полученные способами, описанными в настоящем документе, можно напрямую гидрировать с образованием спирта. Однако прямое гидрирование требует очень высоких давлений, при этом часто происходит быстрая дезактивация катализаторов. Этерификация является предпочтительной, поскольку позволяет применять более мягкие условия для гидрогенолиза. Например, прямое гидрирование может потребовать давление выше 100 атм (примерно 10 МПа),
10 температуру выше 300°C и сроки службы катализаторов, составляющие только несколько часов до того, как указанные катализаторы необходимо регенерировать или заменять. Гидрогенолиз сложных эфиров можно выполнить при температурах от примерно 100 до 300°C (например, от 120 до 250°C, от 150 до 300°C), давлении водорода менее примерно 120 атм (примерно 12 МПа) (например, от примерно 5 до 120 атм (от примерно 0,5 МПа
15 до примерно 12 МПа), от примерно 5 до 60 атм (от примерно 0,5 МПа до примерно 6 МПа)), при этом функционирование катализаторов может продолжаться в течение по меньшей мере часа (например, по меньшей мере двух часов, по меньшей мере 5 часов, по меньшей мере 8 часов, по меньшей мере 16 часов, более одного дня, двух дней, неделю, месяц, год) перед тем, как его будет необходимо регенерировать или заменить.

20 [0050] Важными параметрами, которые необходимо учитывать в процессе гидрогенолиза сложного эфира, являются степень превращения и селективность в отношении продуктов. Степень превращения можно выразить как процентное содержание взаимодействующего продукта (например, исходный продукт/конечный продукт $\times 100\%$). Кроме того, степень превращения можно выразить как скорость потребления исходного
25 материала (например, сложного эфира). Селективность представляет собой меру количества требуемого продукта, который получают, по сравнению с нежелательными продуктами (например, побочными продуктами, продуктами разложения). Селективность можно выразить в виде процента, например, в виде чистоты в процентах, или в виде скорости образования требуемого продукта относительно скорости образования
30 нежелательных продуктов (или в виде скорости образования требуемого продукта относительно скорости потребления исходного продукта). Некоторые нежелательные продукты могут представлять собой продукты частичного восстановления, олигомеры и/или продукты термического разложения. Хотя это и не всегда так, часто обнаруживают,

что имеется обратная зависимость между скоростями превращения и селективностью, так что иногда трудно быстро довести реакцию до конца с высокой селективностью.

[0051] При гидрогенолизе используют катализаторы. Катализаторы могут включать металлы Pd, Pt, Os, Ru, Rh, Re, Ir, Rh, Ni, Co, Mo, W, Cu, Zn, Cr, оксиды перечисленных металлов и их комбинации. В некоторых случаях добавляют/комбинируют вещества, представляющие собой ускорители или замедлители, в том числе Cr, Mn, Pb, Zn, Cd, Ag, Ba, Ca, Mg, Sn, Ni, Co, U, As и Ge и оксиды перечисленных металлов и их комбинации. Один или более катализатор и один или более ускоритель можно объединить в любой концентрации и в любом соотношении. Ускорители увеличивают производительность катализатора, например, путем повышения степени превращения и селективности.

[0052] Катализаторы и ускорители можно применять в виде объемных катализаторов (например, не расположенных на подложке). Объемные катализаторы можно получить в формах, которые увеличивают площадь поверхности и позволяют реагентам протекать над их поверхностью. Например, в форме: ваты, сита, решетки, проволоки, перфорированного твердого вещества с каналами, губки, шариков и/или порошка. При применении катализаторы и ускорители можно смешивать в объеме, например, порошки одного или более катализатора и порошки одного или более ускорителей можно объединить/смешать. Металлы или металл с ускорителем могут преимущественно адсорбироваться на подложке и/или образовывать с подложкой химические связи. Подложка может представлять собой, например, оксид алюминия, диоксид кремния, алюмокремниаты, глины, цеолиты (например, USY и бета цеолит) или другие неорганические материалы. Катализаторы на подложке обычно содержат от примерно 0,1 % масс. до 10 % масс. каждого металла (например, от 0,1 до 1 % масс.), хотя можно использовать и более высокие количества. Один или более металл и один или более ускоритель можно объединить с одной или более подложкой во всех комбинациях. Указанные катализаторы на подложке можно получить в любой удобной форме.

[0053] Катализаторы могут представлять собой гомогенные катализаторы, например, хлорид трис(трифенилфосфин)родия (I) и подобные катализаторы, при этом металл образует комплексы со стабилизирующим лигандом (лигандами) (например, аминами, фосфинами, спиртами, простыми эфирами, кетонами, карбоксилатами, ацетилацетонами, необязательно, бис-, три- или тетракис-хелатными лигандами, их комбинациями). Катализатор может представлять собой аналог на полимерной подложке гомогенного катализатора, например, в котором лиганды присоединены к полимеру, например,

функционализированным полистиролам, при этом функциональные группы представляют собой лиганды, упомянутые ранее.

[0054] Катализаторы на подложке можно получить любыми подходящими способами, например, с применением способа пропитки по влагоемкости, способа осаждения при разложении, способа самосборки в растворе и/или путем осаждения/разложения из паровой фазы. Например, при применении способа пропитки по влагоемкости требуемый предшественник металла можно растворить или суспендировать в объеме растворителя, аналогичном объему пор подложки, при этом указанный предшественник объединяется с подложкой. Катализатор можно активировать. Активация может включать удаление растворителя в вакууме, кальцинирование, например, в присутствии кислорода, азота, водорода или других газов, в любом порядке и многократно. Катализаторы можно добавлять перед применением ускорителя, вместе с ускорителем, после применения ускорителя или путем комбинаций стадий добавления. Катализаторы на подложке можно получить в виде шариков или экструдировать в виде стержней и других форм. Часто указанные катализаторы объединяют со связующими веществами (например, инертным керамическим материалом, пористыми связующими веществами).

[0055] Некоторые катализаторы, условия, оборудование и системы, которые можно использовать в настоящем документе для гидрогенолиза и реакции этерификации описаны в: «Catalysis of Organic Reactions» изданном John R. Sowa, Jr., CRC Press (2005); «Catalytic Naphtha Reforming Second Edition, Revised and Expanded» изданном George J. Antos и Abdullah M. Aitani, Marcel Dekker (2005), главы 6, 8 и 9; и «Steam reforming catalysts Natural gas, associated gas and LPG» Johnson Matthey, стр. 1-15; Например, для гидрогенолиза этилбутирата можно использовать би- и три- металлические катализаторы на подложке SnRu и SnRePt.

[0056] Катализаторы можно использовать для гидрогенолиза в периодическом режиме. Например, сложный эфир объединяют, часто с растворителем, в сосуде (например, реакторе Parq™). Указанный сосуд можно барботировать водородом и/или создать в нем повышенное давление с помощью водорода. Такие сосуды можно оборудовать нагревательными устройствами, (например, нагревательными рубашками) и мешалками (например, лопастями, лопастными колесами). Катализаторы также можно использовать в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора. Указанные реакторы наряду с водородом и сложным эфиром требуют высокой скорости потока газа, например, инертного газа (например, азота, He, Ar). Катализатор приводят в псевдооживленное состояние под действием быстрого потока газов через реактор. Один или более

катализаторов можно использовать последовательно или в комбинации (например, смешивать вместе). Можно использовать циркуляционный реактор, так как он представляет собой вариант конструкции реактора периодического действия за исключением того, что жидкость в сосуде рециркулирует за пределы реактора. При последовательном применении катализаторы можно использовать при различных условиях реакции, например, при различных температурах, давлениях (например, давлениях водорода) и/или различных условиях перемешивания (например, при различных скоростях перемешивания). Указанные комбинации позволяют, например, оптимизировать пропускную способность и суммарную степень превращения/селективность.

[0057] Необязательно, катализаторы используют в проточных реакторах с неподвижным слоем (например, проточном реакторе, реакторе со слоем носителя, реакторе с орошаемым слоем). Указанные реакторы выполнены в виде колонки, заполненной катализаторами (например, объемным катализатором или катализатором на подложке), через которую проходят реагенты (например, сложные эфиры и водород). Колонку можно нагреть, например, с помощью нагревательной рубашки, в которую подают жидкий теплоноситель (например, воду, воду высокого давления, масло), пар, помещают электрические нагревательные устройства (например, при резистивном нагреве), или с применением любых других средств нагревания. Колонки также можно выполнить с возможностью выдерживания высоких давлений, например, по меньшей мере примерно 50 psi (примерно 345 кПа), по меньшей мере примерно 100 psi (примерно 689 кПа), по меньшей мере примерно 150 psi (примерно 1034 кПа), по меньшей мере примерно 200 psi (примерно 1379 кПа), по меньшей мере примерно 300 psi (примерно 2068 кПа), по меньшей мере примерно 500 psi (примерно 3447 кПа). Колонки также можно снабдить оборудованием, обеспечивающим безопасность, например, клапанами сброса давления, и устройствами отключения высокотемпературных процессов (например, устройствами для отключения потока, вентиляцией). Необязательно, для пропускания одного потока реагентов можно последовательно использовать два или более реакторов с неподвижным слоем (например, до 20, до 10, от 2 до 5, от 3 до 10, от 1 до 3 реакторов). В некоторых необязательных конфигурациях некоторые из реакторов имеют обходной путь, например, для использования их в качестве резервного оборудования. Наличие резервного оборудования особенно полезно для избежания простоя, когда один или более из проточных реакторов не работают в диапазоне приемлемых параметров, например, если катализаторы в реакторе дезактивированы.

Другое преимущество применения расположенных последовательно реакторов состоит в том, что такие реакторы можно загрузить различными катализаторами, например, имеющими разную селективность и скорости превращения, для достижения оптимальной производительности и суммарной степени превращения/селективности. Колонки также могут работать при различных условиях, например, при различных скоростях потока, давлениях и температурах. Например, можно использовать две или более колонок, в которых разница температур может составлять примерно от 0 до 10°C (например, от примерно 10 до 200°C, от примерно 50 до 200°C, от примерно 50 до 150°C, от примерно 50 до 100°C). Дополнительно или альтернативно, разница в давлении (например, давлении водорода) при применении по меньшей мере более чем одной колонки может составлять от примерно 0 до 5 атм (от 0 до примерно 0,5 МПа,) (например, от примерно 5 до 50 атм (от примерно 0,5 МПа до 5 МПа), от примерно 10 до 50 атм (от примерно 1 МПа до примерно 5 МПа), от примерно 30 и 50 атм (от примерно 3 МПа до примерно 5 МПа)).

[0058] Как описано, катализаторы гидрогенолиза можно использовать повторно/регенерировать. Например, часто катализаторы окисляют путем нагревания до высокой температуры в окислительной среде (например, в присутствии кислорода), например, от примерно 200 до 800°C (например, от 400 до 600°C). После продувки инертным газом (например, азотом, аргоном, гелием) катализаторы восстанавливают при высокой температуре, например, от примерно 200 до 800°C. Восстановитель может представлять собой, например, газообразный водород, который направляют для протекания над катализатором.

[0059] Водород, используемый в процессах, описанных в настоящем документе, можно поставлять за счет биогаза, например, образующегося при анаэробном сбраживании биомассы, например, обработанной биомассы, описанной в настоящем документе. Перед его применением для гидрирования водород можно очистить. Загрязняющие вещества, такие как монооксид углерода, следует удалить. Другие источники водорода включают размещение гидрогенолизной реакторной системы вблизи источника водорода, содержащей трубопровод и паровой реформер метана, природного газа или т.п.

[0060] При применении катализаторов можно обеспечить общую селективность, составляющую больше примерно 90 % (например, больше 95%, больше 98%, больше 99%). Общие скорости превращения составляют выше 80% (например, больше примерно 90%, больше примерно 95%, больше примерно 99%).

[0061] Спирты, полученные при гидрогенолизе, можно отделить, например, путем дистилляции, если температура кипения различается в достаточной мере. Например, продукт гидрогенолиза этилбутирата, этанола и бутанола можно отделить путем дистилляции. Извлекаемый этанол можно повторно использовать при этерификации.

5 Смесь спиртов можно даже использовать без разделения, например, в качестве прямого топлива или топливной добавки. Другие применения в качестве смеси или очищенных отделенных продуктов, применимых в химической, пищевой промышленности, в производстве ароматизаторов и отдушек и в фармацевтической промышленности, будут понятны специалисту в данной области техники. В случае некоторых сложных эфиров, например, бутилбутирата, продукт гидрогенолиза представляет собой бутанол, и схему
10 разделения можно применять для удаления примесей.

ОБРАБОТКА ИЗЛУЧЕНИЕМ

[0062] Сырьевой материал можно обработать путем бомбардировки электронами для модификации его структуры с целью уменьшения сопротивляемости материала
15 обработке. Такая обработка позволяет, например, понизить среднюю молекулярную массу исходного сырья, изменить кристаллическую структуру исходного сырья и/или увеличить площадь поверхности и/или пористость исходного сырья.

[0063] В целом, предпочтительной является бомбардировка электронами посредством пучка электронов, поскольку это обеспечивает очень высокую пропускную способность.
20 Ускорители пучка электронов можно приобрести, например, в компаниях IBA, Бельгия и NHV Corporation, Япония.

[0064] Бомбардировку электронами можно осуществить с помощью электроннолучевого устройства, номинальная энергия которого составляет менее 10 МэВ, например, менее 7 МэВ, менее 5 МэВ или менее 2 МэВ, например, от примерно 0,5 до 4 МэВ, от примерно
25 0,6 до примерно 3 МэВ, от примерно 0,5 до 1,5 МэВ, от примерно 0,8 до 1,8 МэВ или от примерно 0,7 до 1 МэВ. Согласно другим вариантам реализации изобретения номинальная энергия составляет от примерно 500 до 800 кэВ.

[0065] Пучок электронов может иметь сравнительно высокую суммарную мощность (объединенную мощность пучка всех ускоряющих головок, или, при применении
30 нескольких ускорителей, всех ускорителей и всех головок), например, по меньшей мере 25 кВт, например, по меньшей мере 30, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 100, 125 или 150 кВт. В некоторых случаях мощность даже составляет 500 кВт, 750 кВт или даже 1000 кВт или более. В некоторых случаях мощность пучка электронов составляет 1200 кВт или более, например, 1400, 1600, 1800 или даже 3000 кВт.

[0066] Такую высокую суммарную мощность пучка обычно достигают путем применения нескольких ускоряющих головок. Например, электроннолучевое устройство может включать две, четыре или более ускоряющих головки. Применение нескольких головок, каждая из которых имеет сравнительно низкую мощность пучка, предотвращает
5 чрезмерное повышение температуры материала, предотвращая, тем самым, горение материала, и также увеличивает однородность дозы, проходящей через толщину слоя материала.

[0067] В целом, предпочтительно, что слой материала биомассы имеет сравнительно равномерную толщину. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения толщина
10 составляет меньше примерно 1 дюйма (2,54 см) (например, меньше примерно 0,75 дюйма (1,905 см), меньше примерно 0,5 дюйма (1,27 см), меньше примерно 0,25 дюйма (0,635 см), меньше примерно 0,1 дюйма (0,254 см), от примерно 0,1 (0,254 см) до 1 дюйма (2,54 см), от примерно 0,2 (0,508 см) до 0,3 дюйма (0,762 см)).

[0068] Согласно другим вариантам реализации изобретения желательно охладить
15 материал во время и между обучением материала посредством бомбардировки электронами. Например, материал можно охладить при его транспортировке, например, с помощью шнекового экструдера, вибрационного транспортера или другого транспортного оборудования. Например, охлаждение при транспортировке описано предварительных заявках US61/774735 и US61/774752, полное описание которых
20 включено в настоящий документ посредством ссылки.

[0069] Для уменьшения энергии, необходимой для процесса снижения сопротивляемости
обработке, желательно обрабатывать материал как можно быстрее. В целом, предпочтительно выполнять обработку при мощности дозы излучения большей, чем
25 примерно 0,25 Мрад на сек, например, больше примерно 0,5, 0,75, 1, 1,5, 2, 5, 7, 10, 12, 15 или даже больше примерно 20 Мрад на сек, например, от примерно 0,25 до 2 Мрад на сек. Более высокие мощности дозы позволяют обеспечить более высокую пропускную способность заданной (например, требуемой) дозы. Более высокие мощности дозы в целом требуют более высокие линейные скорости для избежания термического разложения материала. Согласно одному из вариантов реализации изобретения
30 ускоритель устанавливают на 3 МэВ, ток пучка 50 мА и линейная скорость составляет 24 футов/минуту (731,52 см/минуту), для толщины образца примерно 20 мм (например, измельченного материала из стержня кукурузного початка с объемной плотностью 0,5 г/см³).

[0070] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения бомбардировку электронами осуществляют до получения материалом суммарной дозы по меньшей мере 0,1 Мрад, 0,25 Мрад, 1 Мрад, 5 Мрад, например, по меньшей мере 10, 20, 30 или по меньшей мере 40 Мрад. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения
5 обработку осуществляют до получения материалом дозы от примерно 10 Мрад до примерно 50 Мрад, например, от примерно 20 Мрад до примерно 40 Мрад или от примерно 25 Мрад до примерно 30 Мрад. Согласно другим вариантам реализации изобретения предпочтительной является суммарная доза от 25 до 35 Мрад, применяемая в идеале в течение пары секунд, например, при 5 Мрад/цикл, при этом каждый цикл
10 продолжается в течение примерно одной секунды. Применение дозы больше, чем от 7 до 8 Мрад/цикл может в некоторых случаях вызвать термическое разложение исходного материала. Перед облучением, после или во время него можно применять охлаждение. Например, можно использовать способы, системы и оборудование для охлаждения, описанные в предварительных заявках US61/774735 и US61/774754, полное описание
15 которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

[0071] Используя несколько головок, как описано выше, материал можно обработать за несколько циклов, например, за два цикла при дозе от 10 до 20 Мрад/цикл, например, от 12 до 18 Мрад/цикл, разделенных несколькими секундами охлаждения, или за три цикла при дозе от 7 до 12 Мрад/цикл, например, от 5 до 20 Мрад/цикл, от 10 до 40 Мрад/цикл,
20 от 9 до 11 Мрад/цикл. Как описано в настоящей заявке, обработка материала с помощью нескольких сравнительно низких доз обычно лучше, чем одна высокая доза, предотвращает перегревание материала и также повышает однородность дозы, проходящей через толщину материала. Согласно другим вариантам реализации изобретения материал перемешивают или иным образом смешивают во время или после
25 каждого цикла и затем перед следующим циклом опять выравнивают с получением равномерного слоя для дополнительного повышения однородности при обработке.

[0072] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения электроны ускоряются, например, до скорости больше чем 75 процентов относительно скорости света, например, больше чем 85, 90, 95 или 99 процентов относительно скорости света.

[0073] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения любую обработку, описанную в настоящей заявке, проводят с применением лигноцеллюлозного материала, который остается сухим, как при покупке, или который был высушен, например, с помощью тепла и/или пониженного давления. Например, согласно некоторым вариантам реализации изобретения целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал содержит

менее примерно 25 % масс. удерживаемой воды, измеренной при 25°C и при относительной влажности пятьдесят процентов (например, менее примерно 20 % масс., менее примерно 15 % масс., менее примерно 14 % масс., менее примерно 13 % масс., менее примерно 12 % масс., менее примерно 10 % масс., менее примерно 9 % масс., менее примерно 8 % масс., менее примерно 7 % масс., менее примерно 6 % масс., менее примерно 5 % масс., менее примерно 4 % масс., менее примерно 3 % масс., менее примерно 2 % масс., менее примерно 1 % масс., менее примерно 0,5 % масс., менее примерно 15 % масс.).

[0074] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения применяют два или более источников электронов, таких как два или более ионизирующих источника. Например, пробы можно обработать, в любом порядке, с помощью пучка электронов, с последующим гамма-облучением и УФ облучением с длинами волн от примерно 100 нм до примерно 280 нм. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения пробы обрабатывают с помощью трех источников ионизирующего облучения, таких как пучок электронов, гамма-облучение и УФ облучение с высокой энергией. Биомассу перемещают через зону обработки, где ее можно подвергнуть бомбардировке электронами.

[0075] Может быть предпочтительным повторить обработку для более основательного уменьшения сопротивляемости обработке биомассы и/или дополнительного модифицирования биомассы. В частности, технологические параметры можно отрегулировать после первого (например, второго, третьего, четвертого или более) цикла в зависимости от сопротивляемости материала обработке. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения можно использовать транспортер, который содержит круговую систему, в которой биомассу несколько раз перемещают через различные процессы, описанные выше. Согласно некоторым другим вариантам реализации изобретения для многократной обработки биомассы (например, 2, 3, 4 или более раз) применяют несколько обрабатывающих устройств (например, электронно-лучевые генераторы). Согласно другим вариантам реализации изобретения единственный электронно-лучевой генератор может быть источником нескольких пучков (например, 2, 3, 4 или более пучков), которые можно использовать для обработки биомассы.

[0076] Транспортеры (например, вибрационный транспортер) можно изготовить из коррозионностойких материалов. При изготовлении транспортеров можно использовать конструкционные материалы, которые включают нержавеющую сталь (например, нержавеющую сталь 304, 316, сплавы ХАСТЕЛЛОУ (HASTELLOY®) и сплавы ИНКОНЕЛЬ (INCONEL®)). Например, коррозионностойкие сплавы ХАСТЕЛЛОУ

(HASTELLOY®) от компании Hynes (Кокомо, Индиана, США), такие как сплав HASTELLOY® B-3®, сплав HASTELLOY® HYBRID-BC1®, сплав HASTELLOY® C-4, сплав HASTELLOY® C-22®, сплав HASTELLOY® C-22HS®, сплав HASTELLOY® C-276, сплав HASTELLOY® C-2000®, сплав HASTELLOY® G-30®, сплав HASTELLOY® G-35®, сплав HASTELLOY® N и сплав HASTELLOY® ULTIMET®.

[0077] Вибрационные транспортеры могут иметь не прилипающие антиадгезионные покрытия, например, TEFLON™ (Dupont, Делавэр, США). Вибрационные транспортеры также могут иметь антикоррозионные покрытия. Например, покрытия, которые может поставлять компания Metal Coatings Corp (Хьюстон, Техас, США), и другие покрытия, такие как фторполимерное покрытие, покрытие КСИЛАН (XYLAN®), покрытие из дисульфида молибдена, эпоксидно-фенольное покрытие, покрытие из фосфатов черных металлов, полиуретановое высокоглянцевое верхнее покрытие для эпоксидной смолы, покрытие из неорганического цинка, политетрафторэтилена, покрытие ППС/РИТОН (PPS/Ryton®), фторированное этиленпропиленовое покрытие, покрытие ПВДФ/ДИКОР (PVDF/DYKOR®), ЭСТФЕ/ХАЛАР (ECTFE/HALAR®) и керамическое эпоксидное покрытие. Указанные покрытия могут улучшать устойчивость к технологическим газам (например, озону), химической коррозии, точечной коррозии, истирающей коррозии и окислению.

[0078] Эффективность при изменении молекулярной/супермолекулярной структуры и/или уменьшении сопротивляемости обработке углеводсодержащей биомассы зависит от применяемой энергии электронов и получаемой дозы, при этом время воздействия зависит от мощности и дозы. Необязательно, мощность дозы и суммарную дозу регулируют таким образом, чтобы не разрушить (например, не обуглить или не сжечь) материал биомассы. Например, углеводы не должны быть повреждены при обработке, чтобы они могли высвободиться из биомассы неповрежденными, например, в виде мономерных сахаров.

[0079] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения обработку (с применением любого источника электронов или комбинации источников) осуществляют до получения материалом дозы, составляющей по меньшей мере примерно 0,05 Мрад, например, по меньшей мере примерно 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175 или 200 Мрад. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения обработку осуществляют до получения материалом дозы, составляющей от 0,1 до 100 Мрад, от 1 до 200, от 5 до 200, от 10 до 200, от 5 до 150, от 50 до 150 Мрад, от 5 до 100, от 5 до 50, от 5 до 40, от 10 до 50, от 10 до 75, от 15 до 50, от 20 до 35 Мрад.

НЕПРОЗРАЧНЫЕ ДЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛЫ

[0080] Настоящее изобретение может включать обработку материала в камере и/или бункере, сконструированном с применением непрозрачных для излучения материалов. Согласно другим вариантам реализации изобретения непрозрачные для излучения материалы выбраны таким образом, чтобы иметь возможность защитить компоненты от рентгеновского излучения с высокой энергией (коротковолнового), которое может проникать через многие материалы. Одним из важных факторов при конструировании кожуха, экранирующего излучение, является длина затухания применяемых материалов, которая будет определять требуемую толщину конкретного материала, смеси материалов или слоистой структуры. Длина затухания представляет собой глубину проникновения, при которой излучение уменьшается в приблизительно $1/e$ (e = Число Эйлера) раз относительно падающего излучения. Хотя фактически все материалы непрозрачны для облучения при достаточной толщине, материалы с высоким процентным содержанием (например, плотностью) элементов, имеющих высокое значение Z (атомное число), имеют более короткую длину затухания излучения и, таким образом, при применении таких материалов, можно использовать более тонкий и более легкий экранирующий кожух. Примерами материалов с высоким значением Z , применяемых при радиационной защите, являются тантал и свинец. Другим важным параметром при радиационной защите является половина расстояния, представляющая собой толщину конкретного материала, которая будет уменьшать интенсивность гамма-лучей на 50%. В качестве примера, для рентгеновского излучения с энергией 0,1 МэВ половина толщины составляет примерно 15,1 мм для бетона, примерно 0,27 мм для свинца, тогда как при энергии рентгеновского излучения 1 МэВ половина толщины для бетона составляет примерно 44,45 мм и для свинца составляет примерно 7,9 мм. Непрозрачные для излучения материалы могут представлять собой материалы, которые являются толстыми или тонкими при условии, что они могут уменьшать излучение, проходящее через них по направлению к другой стороне материала. Таким образом, если необходимо, чтобы конкретный кожух имел низкую толщину стенки, например, для обеспечения небольшого веса или вследствие ограничения размеров, выбранный материал должен иметь достаточное значение Z и/или такую длину затухания, чтобы половина его длины была меньше или равна требуемой толщине стенки кожуха.

[0081] В некоторых случаях, непрозрачный для излучения материал может представлять собой слоистый материал, например, содержащий слой из материала с более высоким значением Z для обеспечения эффективного экранирования и слой из материала с более

низким значением Z для обеспечения других свойств (например, конструктивной целостности, прочности при ударе и т.д.). В некоторых случаях слоистый материал может представлять собой ламинат «подобранный согласно значению Z », например, в том числе ламинат, в котором слои обеспечивают градиент Z в диапазоне от последовательно
5 расположенных элементов с высоким значением Z до элементов с более низким значением Z . В некоторых случаях непрозрачные для излучения материалы могут представлять собой перекрывающиеся блоки, например, свинцовые и/или бетонные блоки может поставить компания NELCO Worldwide (Берлингтон, Массачусетс), и можно использовать камеры с переменной конфигурацией, как описано в предварительной
10 заявке US61/774744.

[0082] Непрозрачный для излучения материал может уменьшать излучение, проходящее через структуру (например, стенку, дверь, потолок, кожух, ряд указанных структур или их комбинаций), изготовленную из указанного материала, на по меньшей мере примерно 10
15 %, (например, по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 30%, по меньшей мере примерно 40%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 60%, по меньшей мере примерно 70%, по меньшей мере примерно 80%, по меньшей мере примерно 90%, по меньшей мере примерно 95%, по меньшей мере примерно 96%, по меньшей мере примерно 97%, по меньшей мере примерно 98%, по
20 меньшей мере примерно 99%, по меньшей мере примерно 99,9%, по меньшей мере примерно 99,99%, по меньшей мере примерно 99,999%) по сравнению с падающим излучением. Следовательно, кожух, выполненный из непрозрачного для излучения материала, может уменьшать воздействие на оборудование/систему/компоненты на такую же величину. Непрозрачные для излучения материалы могут включать нержавеющей сталь, металлы со значениями Z выше 25 (например, свинец, железо), бетон, пустую
25 породу, песок и их комбинации. Непрозрачные для излучения материалы могут включать барьерный слой в направлении падающего излучения, составляющий по меньшей мере примерно 1 мм (например, 5 мм, 10 мм, 5 см, 10 см, 100 см, 1 м, 10 м).

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

[0083] Тип излучения определяет виды применяемых источников излучения, а также
30 излучающих устройств и вспомогательного оборудования. Способы, системы и оборудование, описанные в настоящей заявке, например, для обработки материалов посредством излучения, могут использовать источники, описанные в настоящей заявке, а также любой другой подходящий источник.

[0084] Источники гамма-излучения включают радиоактивные ядра, так как изотопы кобальта, кальция, технеция, хрома, галлия, индия, йода, железа, криптона, самария, селена, натрия, таллия и ксенона.

5 [0085] Источники рентгеновского излучения включают столкновение пучка электронов с металлическими мишенями, такими как вольфрам или молибден, или сплавы, или компактные источники света, такие как источники, коммерчески производимые компанией Lyncsean.

10 [0086] Альфа-частицы идентичны ядру атома гелия и образуются при альфа-распаде различных радиоактивных ядер, таких как изотопы висмута, полония, астата, радона, франция, радия, некоторых актиноидов, таких как актиний, торий, уран, нептуний, кюрий, калифорний, америций и плутоний.

[0087] Источники ультрафиолетового излучения включают дейтериевые или кадмиевые лампы.

15 [0088] Источники инфракрасного излучения включают керамические лампы с сапфировыми, цинковыми или селенидными окнами.

[0089] Источники микроволн включают клистроны, радиочастотные источники типа Slevin или источники с атомными пучками, в которые применяют газообразные водород, кислород или азот.

20 [0090] Ускорители, применяемые для ускорения частиц (например, электроны или ионы), могут быть постоянного тока (например, электростатическими постоянного тока или электродинамическими постоянного тока), радиочастотными линейными, магнитоиндукционными линейными или непрерывного излучения. Например, в способах, описанных в настоящем документе, можно использовать различные устройства облучения, в том числе источники ионизации электрическим полем, электростатические ионные сепараторы, генераторы ионизации электрическим полем, источники термоэлектронной эмиссии, источники ионов со сверхвысокочастотным разрядом, рециркуляционные или статические ускорители, динамические линейные ускорители, ускорители Ван-де-Граафа, ускорители марки Cockroft Walton (например, ускорители ПЕЛЛЕТРОН (PELLETRON®)), LINACS, Dynamitrons (например, ускорители ДИНАМИТРОН (DYNAMITRON®)), циклотроны, синхротроны, бетатроны, ускорители трансформаторного типа, микротроны, плазменные генераторы, каскадные ускорители и складчатые тандемные ускорители. Например, в компании IBA, Бельгия можно приобрести ускорители циклотронного типа, такие как система РОДОТРОН (RHODOTRON®), при этом в компании RDI, теперь IBA Industrial, можно приобрести

25

30

ускорители постоянного тока, такие как ДИНАМИТРОН (DYNAMITRON®). Другие подходящие системы ускорителей включают, например: системы типа трансформатора постоянного тока с изолированной магнитной сеткой (ICT), которые можно приобрести в компании Nissin High Voltage, Япония; ускорители S-band LINAC, которые можно приобрести в компании L3-PSD (США), ускорители Linac Systems (Франция), Mevex (Канада) и Mitsubishi Heavy Industries (Япония); ускорители L-band LINAC, которые можно приобрести в компании Iotron Industries (Канада); и ускорители на основе ИЛЮ, которые можно приобрести в компании Лаборатории Будкера (Россия). Ионы и ионные ускорители рассмотрены в публикациях 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 марта 2006 года, Iwata, Y. et al., «Altemating-Phase-Focused ИИ-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators» Proceedings of EPAC 2006, Эдинбург, Шотландии) и Leaner, C.M. et al., «Status of the Superconducting ECR Ion Heavy Venus» Proceedings of EPAC 2000, Вена, Австрия. Некоторые ускорители частиц и их применение описаны, например Medoff в патенте США № 7931784, полное описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

[0091] Электроны можно получить с помощью радиоактивных ядер, которые подвергаются бета-распаду, таких как изотопы йода, цезия, технеция и иридия. Альтернативно, в качестве источника электронов можно использовать электронную пушку благодаря ее термоэлектронной эмиссии и ускорять за счет ускоряющего потенциала. Электронная пушка генерирует электроны, которые затем ускоряются за счет большой разницы потенциалов (например, больше примерно 500 тысяч, больше примерно 1 миллиона, больше примерно 2 миллионов, больше примерно 5 миллионов, больше примерно 6 миллионов, больше примерно 7 миллионов, больше примерно 8 миллионов, больше примерно 9 миллионов или даже больше 10 миллионов вольт) и затем их сканируют магнитным способом в плоскости X-Y, где электроны сначала ускоряются в направлении Z вниз по трубе ускорителя и выделяются через окно из фольги. Сканирование пучков электронов можно использовать для увеличения поверхности облучения при облучении материалов, например, биомассы, перемещаемой через сканирующий пучок. Сканирование пучков электронов также позволяет равномерно распределить тепловую нагрузку на окно и помогает уменьшить разрушение окна из фольги вследствие местного нагревания под действием пучка электронов. Разрушение

окна из фольги является причиной значительного времени простоя из-за последующих необходимых ремонтных работ и повторного запуска электронной пушки.

[0092] В качестве источника излучения можно использовать пучок электронов. Преимуществами пучка электронов являются высокие мощности дозы (например, 1, 5 или даже 10 Мрад на сек), высокая пропускная способность, оборудование с меньшей герметизацией и с меньшей изоляцией. Пучки электронов также могут иметь высокий электрический коэффициент полезного действия (например, 80%), позволяющий использовать меньше энергии относительно других способов облучения, что может обуславливать более низкую стоимость эксплуатации и пониженные выбросы парниковых газов, соответствующие меньшему количеству применяемой энергии. Пучки электронов можно получить, например, с помощью электростатических генераторов, каскадных генераторов, трансформаторных генераторов, низкоэнергетических ускорителей с системой сканирования, низкоэнергетических ускорителей с линейным катодом, линейных ускорителей и импульсных ускорителей.

[0093] Электроны также могут быть более эффективны с точки зрения вызова изменений молекулярной структуры углеводсодержащих материалов, например, посредством механизма расщепления цепей. Кроме того, электроны с энергиями от 0,5 до 10 МэВ могут проникать в материалы с низкой плотностью, такие как материалы биомассы, описанные в настоящей заявке, например, материалы с объемной плотностью менее 0,5 г/см³ и глубиной от 0,3 до 10 см. Электроны в качестве источника ионизирующего излучения можно применять, например, для сравнительно тонких штабелей, слоев или подложек материалов, например, с толщиной менее примерно 0,5 дюйма (1,27 см), например, менее примерно 0,4 дюйма (1,016 см), 0,3 дюйма (0,762 см), 0,25 дюйма (0,635 см) или менее примерно 0,1 дюйма (0,254 см). Согласно некоторым вариантам реализации изобретения энергия каждого электрона из пучка электронов составляет от примерно 0,3 МэВ до примерно 2,0 МэВ (миллион электрон-вольт), например, от примерно 0,5 МэВ до примерно 1,5 МэВ или от примерно 0,7 МэВ до примерно 1,25 МэВ. Способы облучения материалов описаны в публикации заявки на патент США 2012/0100577 A1, поданной 18 октября 2011 года, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

[0094] Устройства для электронно-лучевого облучения можно приобрести или сконструировать. Например, элементы или компоненты, такие как индукторы, конденсаторы, корпуса, источники питания, кабели, электропроводка, системы с регулируемым напряжением, элементы с регулировкой силы тока, изоляционный

материал, микроконтроллеры и оборудование для охлаждения, можно приобрести и смонтировать с получением устройства. Необязательно, серийное устройство можно модифицировать и/или адаптировать. Например, устройства и компоненты можно приобрести в любом из коммерческих источников, описанном в настоящем документе, включая Ion Beam Applications (Лувен-ля-Нев, Бельгия), Wasik Associates Inc. (Дракат, Массачусетс), NHV Corporation (Япония), the Titan Corporation (Сан-Диего, Калифорния), Vivirad High Voltage Corp (Биллерика, Массачусетс) и/или Лаборатории Будкера (Россия). Типичные энергии электронов могут составлять 0,5 МэВ, 1 МэВ, 2 МэВ, 4,5 МэВ, 7,5 МэВ или 10 МэВ. Мощность типичного устройства для электронно-лучевого облучения может составлять 1 кВт, 5 кВт, 10 кВт, 20 кВт, 50 кВт, 60 кВт, 70 кВт, 80 кВт, 90 кВт, 100 кВт, 125 кВт, 150 кВт, 175 кВт, 200 кВт, 250 кВт, 300 кВт, 350 кВт, 400 кВт, 450 кВт, 500 кВт, 600 кВт, 700 кВт, 800 кВт, 900 кВт или даже 1000 кВт. Ускорители, которые можно использовать, включают облучатели NHV средней энергии серии EPS-500 (например, с напряжением ускорителя 500 кВ и током пучка 65, 100 или 150 мА), EPS-800 (например, с напряжением ускорителя 800 кВ и током пучка 65 или 100 мА) или EPS-1000 (например, с напряжением ускорителя 1000 кВ и током пучка 65 или 100 мА). Кроме того, можно использовать ускорители из серии NHV с высокой энергией, такие как EPS-1500 (например, с напряжением ускорителя 1500 кВ и током пучка 65 мА), EPS-2000 (например, с напряжением ускорителя 2000 кВ и током пучка 50 мА), EPS-3000 (например, с напряжением ускорителя 3000 кВ и током пучка 50 мА) и EPS-5000 (например, 5000 и током пучка 30 мА).

[0095] Выбор оптимального решения при рассмотрении технических характеристик мощности устройства для электронно-лучевого облучения включает стоимость эксплуатации, капитальные затраты, амортизационные расходы и габариты устройства.

25 Выбор оптимального решения при рассмотрении уровней экспозиционной дозы электронно-лучевого облучения может быть основан на затратах на энергию и заботе об экологии, безопасности и здоровье. Обычно, генераторы размещают в камере, например, из свинца или бетона, особенно при использовании рентгеновского излучения, которое генерируется в процессе. Выбор оптимального решения при рассмотрении энергий электронов включает стоимость энергии.

30

[0096] С помощью устройства для электронно-лучевого облучения можно создать либо неподвижный пучок, либо сканирующий пучок. Сканирующий пучок может быть предпочтительным благодаря большой длине развертки сканирования и высоким скоростям сканирования, поскольку эти свойства эффективно заменяют большую ширину

неподвижного пучка. Кроме того, доступные ширины развёртки составляют 0,5 м, 1 м, 2 м или более. Сканирующий пучок является предпочтительным согласно большинству вариантов реализации изобретения, описанных в настоящей заявке, вследствие большей ширины развертки и пониженной вероятности местного нагревания и поломки окон.

5 ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУШКИ–ОКНА

[0097] Система извлечения для ускорителя электронов может содержать два окна из фольги. Окна из фольги описаны в международной заявке PCT/US2013/064332, поданной 10 октября 2013 года, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки. Охлаждающий газ в системе извлечения с двумя окнами из фольги
10 может представлять собой продувочный газ или смесь, например, воздух, или чистый газ. Согласно одному из вариантов реализации изобретения газ представляет собой инертный газ, такой как азот, аргон, гелий и/или диоксид углерода. Предпочтительно применять газ, а не жидкость, поскольку потери энергии в пучке электронов минимизированы. Можно также использовать смеси чистого газа, либо предварительно смешанные, либо
15 смешанные на линии перед попаданием на окна или в пространство между окнами. Охлаждающий газ можно охладить, например, с помощью системы теплообмена (например, холодильника) и/или путем испарения из конденсированного газа (например, жидкого азота, жидкого гелия).

[0098] При применении корпуса помещенный в корпус транспортер можно также
20 продувать инертным газом для поддержания атмосферы с пониженным уровнем кислорода. Поддержание низких уровней кислорода позволяет избежать образования озона, который в некоторых случаях является нежелательным вследствие его реакционной способности и токсичной природы. Например, кислород может составлять менее примерно 20% (например, менее примерно 10%, менее примерно 1%, менее
25 примерно 0,1%, менее примерно 0,01% или даже менее примерно 0,001%). Продувку можно осуществить с помощью инертного газа, в том числе, но не ограничиваясь ими, с помощью азота, аргона, гелия или диоксида углерода. Указанные газы могут поступать, например, в результате испарения жидкого источника (например, жидкого азота или гелия), могут быть получены или выделены из воздуха *in situ* или могут поступать из
30 цистерн. Инертный газ можно рециркулировать и любое количество остаточного кислорода можно удалить с помощью катализатора, такого как слой медного катализатора. Согласно альтернативному варианту реализации изобретения для поддержания низких уровней кислорода можно выполнять комбинации продувки, рециркулирования и удаления кислорода.

[0099] Кожух также можно продуть с помощью химически активного газа, который может взаимодействовать с биомассой. Такое взаимодействие можно осуществить перед процессом облучения, во время или после него. Химически активный газ может представлять собой, но не ограничиваться ими, закись азота, аммиак, кислород, озон, углеводороды, ароматические соединения, амиды, пероксиды, азиды, галогениды, оксигалогениды, фосфиды, фосфины, арсины, сульфиды, тиолы, бораны и/или гидриды. Химически активный газ можно активировать в кожухе, например, путем облучения (например, с применением пучка электронов, УФ-облучения, микроволнового облучения, нагревания, ИК-облучения), так что он реагирует с биомассой. Биомассу саму можно активировать, например, путем облучения. Биомассу предпочтительно активируют с помощью пучка электронов для получения радикалов, которые затем взаимодействуют с активированным или неактивированным химически активным газом, например, путем сочетания или гашения радикалов.

[00100] Газы для продувки, подаваемые в заключенный в кожух транспортер также можно охладить, например, ниже примерно 25°C, ниже примерно 0°C, ниже примерно -40°C, ниже примерно -80°C, ниже примерно -120°C. Например, газ можно испарить из сжатого газа, такого как жидкий азот, или подвергнуть возгонке из твердого диоксида углерода. В качестве альтернативного примера, газ можно охладить с применением холодильника или можно охладить часть или весь транспортер.

20 НАГРЕВАНИЕ И ПРОПУСКНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ОБРАБОТКЕ ОБЛУЧЕНИЕМ

[00101] При неупругих столкновениях в биомассе при взаимодействии электронов из пучка электронов с веществом может происходить несколько процессов. Например, ионизация материала, расщепление цепи полимеров в материале, сшивание полимеров в материале, окисление материала, генерирование рентгеновского излучения («тормозного излучения») и колебательного возбуждения молекул (например, генерирование фононов). Не будучи связанными с конкретным механизмом, уменьшение сопротивляемости обработке может быть обусловлено несколькими из указанных эффектов неупругого столкновения, например, ионизацией, расщеплением цепей полимеров, окислением и генерированием фононов. Некоторые из указанных эффектов (например, в частности, генерирование рентгеновского излучения), требуют экранирования и технических барьеров, например, заключение процессов облучения в бетонную камеру (или камеру из другого непрозрачного для излучения материала). Другой эффект облучения, колебательное возбуждение, эквивалентен нагреванию образца. Нагревание образца

путем облучения может помочь уменьшить сопротивляемость обработке, но перегрев может разрушить материал, как будет описано ниже.

[00102] Адиабатическое повышение температуры (ΔT) в результате поглощения ионизирующего излучения описывается уравнением: $\Delta T = D/C_p$, где D представляет собой среднюю дозу в КГр, C_p представляет собой теплоемкость в Дж/г $^{\circ}\text{C}$ и ΔT представляет собой изменение температуры в $^{\circ}\text{C}$. Теплоемкость типичного сухого материала биомассы будет составлять около 2. Влажная биомасса будет иметь более высокую теплоемкость в зависимости от количества воды, поскольку теплоемкость воды очень высока (4,19 Дж/г $^{\circ}\text{C}$). Металлы имеют гораздо более низкие теплоемкости, например, теплоемкость нержавеющей стали 304 составляет 0,5 Дж/г $^{\circ}\text{C}$. Изменение температуры вследствие мгновенного поглощения излучения биомассой и нержавеющей сталью для различных доз облучения показано ниже.

[00103] Рассчитанное увеличение температуры для биомассы и нержавеющей стали

Доза (Мрад)	Биомасса расчетное ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Сталь ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
10	50	200
50	250, разложение	1000
100	500, разложение	2000
150	750, разложение	3000
200	1000, разложение	4000

[00104] Высокие температуры могут разрушить и/или модифицировать биополимеры в биомассе, так что полимеры (например, целлюлоза) не подходят для дополнительной обработки. Биомасса, подвергаемая воздействию высоких температур, может стать темной, липкой и испускать запахи, указывающие на разложение. Липкость может даже затруднить транспортировку материала. Запахи могут быть неприятными и создавать проблему безопасности. Фактически, было обнаружено, что в процессах, описанных в настоящей заявке, целесообразно поддерживать биомассу при температуре ниже примерно 200°C (например, ниже примерно 190°C , ниже примерно 180°C , ниже примерно 170°C , ниже примерно 160°C , ниже примерно 150°C , ниже примерно 140°C , ниже примерно 130°C , ниже примерно 120°C , ниже примерно 110°C , от примерно 60°C до 180°C , от примерно 60°C до 160°C , от примерно 60°C до 150°C , от примерно 60°C до

140°C, от примерно 60°C до 130°C, от примерно 60°C до 120°C, от примерно 80°C до 180°C, от примерно 100°C до 180°C, от примерно 120°C до 180°C, от примерно 140°C до 180°C, от примерно 160°C до 180°C, от примерно 100°C до 140°C, от примерно 80°C до 120°C).

5 [00105] Было обнаружено, что для процессов, описанных в настоящей заявке (например, для уменьшения сопротивляемости обработке), необходимо облучение с дозой выше примерно 10 Мрад. Кроме того, необходима высокая пропускная способность, чтобы облучение не стало узким местом при обработке биомассы. Обработка подчиняется уравнению мощности дозы: $M = FP/D \times \text{время}$, где M представляет собой массу облученного материала (кг), F представляет собой долю мощности, которая поглощается (безразмерная величина), P представляет собой мощность излучения (кВт=напряжение в МэВ \times ток в мА), время представляет собой время обработки (сек) и D представляет собой поглощенную дозу (КГр). В типичном процессе, в котором доля поглощенной мощности фиксирована, мощность излучения остается постоянной и необходима определенная доза, пропускную способность (например, M , обработанной биомассы) можно повысить путем увеличения времени облучения. Однако увеличение времени облучения без возможности охлаждения материала может привести к чрезмерному его нагреванию, как проиллюстрировано с помощью расчетов, показанных выше. Поскольку биомасса имеет низкую удельную теплопроводность (меньше примерно $0,1 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$), рассеяние тепла происходит медленно, в отличие, например, от металлов (больше примерно $10 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$), которые могут рассеивать энергию быстро, при условии, что имеется сток тепла для передачи энергии.

10
15
20

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУШКИ – ПОГЛОТИТЕЛИ ПУЧКА

[00106] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения системы и способы включают поглотитель пучка (например, затвор). Например, поглотитель пучка можно использовать для быстрого прекращения или уменьшения облучения материала без выключения электропитания электроннолучевого устройства. Альтернативно, поглотитель пучка можно использовать при подключении питания пучка электронов, например, поглотитель пучка может остановить пучок электронов, пока ток пучка не достиг требуемого уровня. Поглотитель пучка можно поместить между первым окном из фольги и вторым окном из фольги. Например, поглотитель пучка можно установить таким образом, чтобы он был передвижным, то есть так, чтобы его можно было перемещать на траекторию пучка и убирать с указанной траектории. Даже можно использовать частичное перекрытие пучка, например, для регулирования дозы облучения.

25
30

Поглотитель пучка можно установить на полу, на транспортере для биомассы, прикрепить к стенке, к излучающему устройству (например, к сканирующему раструбу) или к любой опорной конструкции. Поглотитель пучка предпочтительно закрепляют относительно сканирующего раструба таким образом, чтобы пучок можно было эффективно регулировать с помощью поглотителя пучка. Поглотитель пучка может содержать шарнир, рельс, колеса, прорези или другие средства, позволяющие ему функционировать при перемещении в пучок и из пучка. Поглотитель пучка можно выполнить из любого материала, который будет задерживать по меньшей мере 5% электронов, например, по меньшей мере 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, по меньшей мере 80%, 85%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% или даже примерно 100% электронов.

[00107] Поглотитель пучка можно выполнить из металла, в том числе, но не ограничиваясь ими, из нержавеющей стали, свинца, железа, молибдена, серебра, золота, титана, алюминия, олова или сплавов перечисленных металлов, или ламинатов (слоистых материалов), изготовленных с применением указанных металлов (например, керамического материала с металлическим покрытием, полимера с металлическим покрытием, композиционного материала с металлическим покрытием, многослойных металлических материалов).

[00108] Поглотитель пучка можно охладить, например, с помощью охлаждающей текучей среды, такой как водный раствор или газ. Поглотитель пучка может быть частично или полностью полым, например, содержать полости. Внутреннее пространство поглотителя пучка можно использовать для охлаждающих жидкостей и газов. Поглотитель пучка может иметь любую форму, в том числе, плоскую, изогнутую, круглую, овальную, квадратную, прямоугольную, скошенную и клиновидную формы.

[00109] Поглотитель пучка может иметь перфорационные отверстия, что позволяет некоторым электронам проходить через них, регулируя (например, уменьшая), таким образом, уровни облучения по всей площади окна или в определенных областях окна. Поглотитель пучка может представлять собой сеть, изготовленную, например, из волокон или проволоки. Для регулирования облучения можно использовать несколько поглотителей пучка, совместно или независимо. Поглотитель пучка можно регулировать дистанционно, например, с помощью радиосигнала, или жестко вмонтировать в двигатель для передвижения пучка в разные положения.

МАТЕРИАЛЫ БИОМАССЫ

[00110] Лигноцеллюлозные материалы включают, но не ограничиваются ими, древесину, прессованную древесину, древесные отходы (например, опилки, древесину осины, древесную стружку), травы (например, просо прутьевидное, китайский тростник, спартину, двукисточник тростниковидный), зерновые отходы, (например, рисовую 5 шелуху, шелуху овса, солому пшеницы, ячменную шелуху), сельскохозяйственные отходы (например, силос, солому канолы, солому пшеницы, солому ячменя, солому овса, солому риса, джут, коноплю, лен, бамбук, сизаль, абаку, стержни кукурузных початков, кукурузную солому, соевую солому, кукурузное волокно, люцерну, сено, волосяной покров кокоса), отходы от переработки сахара (например, жмых, свекловичный жом, 10 жмых агавы), водоросли, морские водоросли, навоз, сточные воды и смеси любых из перечисленных веществ.

[00111] В некоторых случаях, лигноцеллюлозный материал включает стержни кукурузных початков. Измельченные или раздробленные молотом стержни кукурузных початков можно распределить в виде слоя сравнительно равномерной толщины для 15 облучения и после облучения их легко диспергировать в среде для дальнейшей обработки. В некоторых случаях для облегчения уборочных работ и сбора используют кукурузное растение целиком, включая кукурузные стебли, кукурузные зерна и в некоторых случаях даже корневую систему растения.

[00112] Преимущественно не требуется дополнительных питательных веществ 20 (кроме источника азота, например, мочевины или аммиака) в процессе ферментации стержней кукурузных початков или целлюлозных или лигноцеллюлозных материалов, содержащих значительные количества стержней кукурузных початков.

[00113] Кроме того, стержни кукурузных початков, перед и после измельчения, легче транспортировать и диспергировать, и они проявляют меньшую склонность к 25 образованию взрывчатых смесей в воздухе по сравнению с другими целлюлозными или лигноцеллюлозными материалами, такими как сено и травы.

[00114] Целлюлозные материалы включают, например, бумагу, бумажные изделия, бумажные отходы, бумажную массу, пигментную бумагу, мелованную бумагу, бумагу с покрытием, бумагу с наполнителями, журналы, печатную продукцию (например, книги, 30 каталоги, справочники, этикетки, календари, поздравительные открытки, брошюры, проспекты, газетную бумагу), бумагу для принтера, бумагу с полимерным покрытием, карточки, картон, бумажный картон, материалы с высоким содержанием α -целлюлозы, такие как вата, и смеси любых из перечисленных материалов. Например, бумажные изделия, описанные в заявке US13/396,365 («Magazine Feedstocks» Medoff et al, поданной

14 февраля 2012 года), полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

[00115] Целлюлозные материалы также могут включать лигноцеллюлозные материалы, которые были частично или полностью делигнифицированы.

5 [00116] В некоторых случаях можно использовать другие материалы биомассы, например, крахмальные материалы. Крахмальные материалы включают сам крахмал, например, кукурузный крахмал, пшеничный крахмал, картофельный крахмал или рисовый крахмал, производное крахмала или материал, содержащий крахмал, такой как съедобный продукт питания или сельскохозяйственная культура. Например, крахмальный материал может представлять собой аракачу съедобную, гречневую крупу, банан, ячмень, маниоку, кудзу, кислицу, саго, сорго, обыкновенный домашний картофель, сладкий картофель, таро, ямс или один или более видов бобовых, таких как конские бобы, чечевица или горох. Смеси любых двух или более крахмальных материалов также являются крахмальными материалами. Кроме того, можно использовать смеси крахмальных, целлюлозных и/или лигноцеллюлозных материалов. Например, биомасса может представлять собой растение целиком, часть растения или разные части растения, например, пшеницы, хлопка, кукурузы, риса или дерева. Крахмальные материалы можно обработать с применением любых способов, описанных в настоящей заявке.

10

15

[00117] Микробные материалы включают, но не ограничиваются ими, любой природный или генетически модифицированный микроорганизм или организм, которые содержат или способен обеспечить источник углеводов (например, целлюлозу), например, протисты, например, животные протисты (например, простейшие, такие как флагеллаты, амeboидные простейшие, инфузории и споровики) и растительные протисты (например, водоросли, такие как альвеолярные, хлорарахнофитовые, криптонадовые, эвглениды, глаукофитовые, гаптофитовые, красные водоросли, страменопилы и зеленые водоросли). Другие примеры включают морские водоросли, планктон (например, макропланктон, мезопланктон, микропланктон, нанопланктон, пикопланктон и фемтопланктон), фитопланктон, бактерии (например, грамположительные бактерии, грамотрицательные бактерии и экстремофилы), дрожжи и/или их смеси. В некоторых случаях, микробную биомассу можно получить из природных источников, например, океана, озер, водных объектов, например, соленой воды или пресной воды, или на суше. В качестве альтернативы или в дополнение, микробную биомассу можно получить из систем культивирования клеток, например, крупномасштабных систем сухого и влажного культивирования и ферментации.

20

25

30

[00118] Согласно другим вариантам реализации изобретения материалы биомассы, такие как целлюлозные, крахмальные и лигноцеллюлозные исходные материалы, можно получить из трансгенных микроорганизмов и растений, которые были модифицированы относительно сорта дикого типа. Такие модификации можно осуществить, например, 5 посредством повторяющихся стадий селекции и разведения с получением в растении требуемых признаков. Кроме того, указанные растения могли содержать по сравнению с сортом дикого типа удаленный, модифицированный, с подавленной экспрессией и/или добавленный генетический материал. Например, генетически модифицированные растения можно получить с помощью технологий рекомбинантных ДНК, в которых 10 генетические модификации включают внесение или модифицирование специфических генов из родительских сортов, или, например, путем применения трансгенного разведения, при котором в растение вводят специфический ген или гены из другого вида растения и/или бактерий. Другой путь создания генетической изменчивости реализуют через мутационное разведение, при котором из эндогенных генов искусственно создают 15 новые аллели. Искусственные гены можно создать разными способами, включая обработку растения или семян, например, с помощью химических мутагенов (например, с применением алкилирующих агентов, эпоксидов, алкалоидов, пероксидов, формальдегида), облучения (например, рентгеновского облучения, гамма-облучения, нейтронов, бета-частиц, альфа-частиц, протонов, дейтронов, УФ-облучения) и теплового 20 удара или с применением другой внешней нагрузки и последующих методов селекции. Другие способы получения модифицированных генов реализуют с применением ПЦР сниженной точности и перестановки в ДНК с последующей вставкой необходимой модифицированной ДНК в требуемое растение или семя. Способы внесения требуемой генетической изменчивости в семя или растение включают, например, применение 25 бактериального носителя, баллистическую трансфекцию, осаждение фосфата кальция, электропорацию, сплайсинг генов, подавление экспрессии генов, липофекцию, микроинъекцию и применение вирусных носителей. Дополнительные генетически модифицированные материалы были описаны в заявке US13/396369, поданной 14 февраля 2012 года, полное описание которой включено в настоящий документ посредством 30 ссылки.

Любые из способов, описанных в настоящей заявке, можно реализовать с помощью смесей любых материалов биомассы, описанных в настоящей заявке.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА БИОМАССЫ – МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

[00119] Биомасса может находиться в сухой форме, например, содержать менее примерно 35% влаги (например, менее примерно 20 %, менее примерно 15 %, менее примерно 10 % менее примерно 5 %, менее примерно 4%, менее примерно 3 %, менее примерно 2 % или даже менее примерно 1 %). Биомассу также можно поставлять во влажном состоянии, например, в виде влажного твердого вещества, шлама или суспензии, содержащей по меньшей мере примерно 10 % масс. твердой фазы (например, по меньшей мере примерно 20 % масс., по меньшей мере примерно 30 % масс., по меньшей мере примерно 40 % масс., по меньшей мере примерно 50 % масс., по меньшей мере примерно 60 % масс., по меньшей мере примерно 70 % масс.).

10 [00120] В способах, описанных в настоящей заявке можно использовать материалы с низкой объемной плотностью, например, целлюлозное или лигноцеллюлозное сырье, которое было предварительно обработано физическими способами для обеспечения
объемной плотности, составляющей менее примерно $0,75 \text{ г/см}^3$, например, менее
примерно 0,7, 0,65, 0,60, 0,50, 0,35, 0,25, 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 или менее, например,
15 примерно $0,025 \text{ г/см}^3$. Объемную плотность определяют с помощью ASTM D1895B. Короче, способ включает заполнение измерительного цилиндра известного объема пробой и измерение массы пробы. Объемную плотность рассчитывают путем деления массы пробы в граммах на известный объем цилиндра в кубических сантиметрах. При необходимости, материалы с низкой объемной плотностью можно уплотнить, например,
20 способами, описанными Medoff в патенте США № 7971809, полное описание которого включено, тем самым, посредством ссылки.

[00121] В некоторых случаях предварительная обработка включает просеивание материала биомассы. Просеивание можно осуществить через сетку или перфорированную пластину с требуемым размером отверстий, например, меньше примерно 6,35 мм (1/4
25 дюйма, 0,25 дюйма), (например, меньше примерно 3,18 мм (1/8 дюйма, 0,125 дюйма), меньше примерно 1,59 мм (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма), меньше примерно 0,79 мм (1/32 дюйма, 0,03125 дюйма), например, меньше примерно 0,51 мм (1/50 дюйма, 0,02000 дюйма), меньше примерно 0,40 мм (1/64 дюйма, 0,015625 дюйма), меньше примерно 0,23 мм (0,009 дюйма), меньше примерно 0,20 мм (1/128 дюйма, 0,0078125 дюйма), меньше
30 примерно 0,18 мм (0,007 дюйма), меньше примерно 0,13 мм (0,005 дюйма) или даже меньше примерно 0,10 мм (1/256 дюйма, 0,00390625 дюйма)). В одной из конфигураций требуемая биомасса проваливается через перфорационные отверстия или сито и таким образом, биомасса с размером, большим, чем перфорационные отверстия или сито, не подвергается облучению. Такие более крупные материалы можно обработать повторно,

например, путем измельчения или их можно просто удалить из обработки. В другой конфигурации материал, размеры которого больше, чем перфорационные отверстия, облучают и более мелкий материал удаляют путем просеивания или используют повторно. В такого рода конфигурации сам транспортер (например, часть транспортера) может быть перфорированным или изготовлен с применением сетки. Например, согласно

5 одному из конкретных вариантов реализации изобретения материал биомассы может быть влажным, при этом перфорационные отверстия или сетка позволяют воде вытекать из биомассы перед облучением.

[00122] Просеивание материала также можно осуществить ручным способом, например, с помощью оператора или механического устройства (например, автомата, оборудованного цветовым, отражательным или другим датчиком), которое удаляет

10 нежелательный материал. Просеивание также можно осуществить путем магнитного просеивания, при этом магнит размещают около транспортируемого материала, и магнитный материал удаляют путем магнитного воздействия.

[00123] Возможная предварительная обработка может включать нагревание материала. Например, часть транспортера может проходить через зону нагрева. Зону нагрев можно создать, например, с помощью ИК-излучения, микроволн, сжигания (например, газа, угля, нефти, биомассы), резистивного нагревания и/или индуктивных катушек. Тепло можно применять по меньшей мере с одной стороны или более чем одной

15 20 стороны, нагревание может быть непрерывным или периодическим и нагревать можно только часть материала или весь материал. Например, часть транспортирующего желоба можно нагреть с помощью нагревательной рубашки. Нагревание можно осуществить, например, с целью сушки материала. В случае сушки материала указанную сушку можно облегчить, при нагревании или без него, путем перемещения газа (например, воздуха, кислорода, азота, He, CO₂, аргона) над биомассой и/или через биомассу при ее

25 транспортировке.

[00124] В некоторых случаях предварительная обработка может включать охлаждение материала. Охлаждение материала описано Medoff в патенте US7900857, описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. Например,

30 охлаждение можно осуществить путем подачи охлаждающей текучей среды, например, воды (например, с глицерином) или азота (например, жидкого азота) в нижнюю часть транспортирующего желоба. Согласно альтернативному варианту реализации изобретения охлаждающий газ, например, охлажденный азот, можно продувать поверх материала биомассы или под транспортирующей системой.

[00125] Другой возможный способ предварительной обработки может включать добавление материала в биомассу. Дополнительный материал можно добавить, например, путем орошения, разбрызгивания и/или вливания материала в биомассу при ее транспортировке. Материалы, которые можно добавить, включают, например, металлы, керамические материалы и/или ионы, как описано в публикации заявки US2010/0105119 A1 (поданной 26 октября 2009 года) и публикации заявки US2010/0159569 A1 (поданной 16 декабря 2009 года), полное описание которых включено в настоящий документ посредством ссылки. Возможные материалы, которые можно добавить, включают кислоты и основания. Другие материалы, которые можно добавить, представляют собой окислители (например, пероксиды, хлораты), полимеры, полимеризуемые мономеры (например, содержащие ненасыщенные связи), воду, катализаторы, ферменты и/или организмы. Материал можно добавить, например, в чистой форме, в виде раствора в растворителе (например, воде или органическом растворителе) и/или в виде раствора. В некоторых случаях растворитель является летучим и может быть приготовлен с целью испарения, например, путем нагревания и/или продувания газа, как описано ранее. Добавленный материал может образовывать равномерное покрытие на биомассе или представлять собой гомогенную смесь разных компонентов (например, биомассы и дополнительного материала). Добавленный материал может модулировать последующую стадию облучения путем увеличения эффективности облучения, демпфирования облучения или изменения воздействия облучения (например, от пучков электронов до рентгеновского излучения или нагревания). Указанный способ может не воздействовать на облучение, но может быть применим для дальнейшей последовательной обработки. Добавленный материал может помочь при транспортировке материала, например, за счет снижения уровней пыли.

[00126] Биомассу можно направлять на транспортер (например, вибрационные транспортеры, применяемые в камерах, описанных в настоящей заявке) с помощью ленточного транспортера, пневматического транспортера, винтового транспортера, бункера, трубы, вручную или посредством комбинации перечисленных выше устройств. Биомассу можно, например, сбрасывать, выливать и/или помещать на транспортер любым из указанных способов. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения материал доставляют к транспортеру, применяя заключенную в кожух систему распределения материала, что помогает поддерживать атмосферу с низким содержанием кислорода и/или регулировать пыль и мелкие частицы. Взвешенные или суспендированные в воздухе мелкие частицы биомассы и пыли являются

нежелательными, поскольку они могут создать опасность взрыва или повредить фольгу окна электронной пушки (при применении такого устройства для обработки материала).

[00127] Материал можно выровнять для формирования равномерной толщины, составляющей от примерно 0,0312 (примерно 0,7925 мм) до 5 дюймов (примерно 127 мм) (например, от примерно 0,0625 (примерно 1,5875 мм) до 2,000 дюймов (примерно 50,8 мм), от примерно 0,125 (примерно 3,175 мм) до 1 дюйма (примерно 25,7 мм), от примерно 0,125 (примерно 3,175 мм) до 0,5 дюйма (примерно 12,7 мм), от примерно 0,3 (примерно 7,62 мм) до 0,9 дюйма (примерно 22,86 мм), от примерно 0,2 (примерно 5,08 мм) до 0,5 дюйма (примерно 12,7 мм), от примерно 0,25 (примерно 6,35 мм) до 1 дюйма (примерно 25,4 мм), от примерно 0,25 (примерно 6,35 мм) до 0,5 дюйма (примерно 12,7 мм).

[00128] В целом, предпочтительно транспортировать материал через пучок электронов как можно быстрее для максимизирования пропускной способности. Например, материал можно перемешать со скоростями, составляющими по меньшей мере 1 фут/мин (примерно 0,305 м/мин), например, по меньшей мере 2 фут/мин (примерно 0,610 м/мин), по меньшей мере 3 фут/мин (примерно 0,914 м/мин), по меньшей мере 4 фут/мин (примерно 1,219 м/мин), по меньшей мере 5 фут/мин (примерно 1,524 м/мин), по меньшей мере 10 фут/мин (примерно 3,048 м/мин), по меньшей мере 15 фут/мин (примерно 4,572 м/мин), 20 (примерно 6,093 м/мин), 25 (примерно 7,62 м/мин), 30 (примерно 9,144 м/мин), 35 (примерно 10,668 м/мин), 40 (примерно 12,192 м/мин), 45 (примерно 13,716 м/мин), 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин). Скорость транспортировки связана с током пучка, например, в случае биомассы толщиной $\frac{1}{4}$ дюйма (примерно 0,635 см) и 100 мА, для обеспечения достаточной дозы облучения транспортер может перемещаться со скоростью примерно 20 футов/мин (примерно 6,096 м/мин), при 50 мА транспортер может перемещаться со скоростью примерно 10 футов/мин (примерно 3,048 м/мин) для обеспечения приблизительно такой же дозы облучения.

[00129] После перемещения материала через зону облучения, можно осуществить дополнительную предварительную обработку. Возможная дополнительная предварительная обработка может, например, представлять собой процесс, описанный применительно к обработке путем предварительного облучения. Например, биомассу можно обработать путем просеивания, нагревания, охлаждения и/или объединения с добавками. Исключительно при предварительном облучении может иметь место гашение радикалов, например, гашение радикалов путем добавления текучих сред или газов (например, кислорода, закиси азота, аммиака, жидкостей), при применении давления, теплоты и/или добавления акцепторов радикалов. Например, биомассу можно

транспортировать из заключенного в кожух транспортера и подвергать воздействию газа (например, кислорода), при этом происходит гашение биомассы с образованием карбоксилированных групп. Согласно одному из вариантов реализации изобретения биомассу во время облучения подвергают воздействию химически активного газа или жидкости. Гашение биомассы, которая подвергалась облучению, описано Medoff в US8083906, полное описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

5 [00130] При необходимости, наряду с облучением можно использовать один или более способов механической обработки для дополнительного уменьшения сопротивляемости обработке углеводсодержащего материала. Указанные способы можно применять перед облучением, во время и/или после него.

[00131] В некоторых случаях механическая обработка может включать начальную подготовку исходного сырья непосредственно после получения, например, уменьшение размеров материалов, например, путем измельчения, например, резки, дробления, приложения сдвиговых усилий, распыления или рубки. Например, в некоторых случаях, рыхлое исходное сырье (например, бумагу вторичной переработки, крахмальные материалы или просо прутьевидное) подготавливают путем приложения сдвиговых усилий или размельчения (shredding). Механическая обработка позволяет уменьшить объемную плотность углеводсодержащего материала, увеличить площадь поверхности углеводсодержащего материала и/или уменьшить один или более размеров углеводсодержащего материала.

[00132] В качестве альтернативы или в дополнение, исходной материал можно обработать посредством другого способа обработки, такого как, химические способы обработки, например, с помощью кислоты (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4), основания (например, КОН и NaOH), химического окислителя (например, пероксидов, хлоратов, озона), облучения, парового взрыва, пиролиза, обработки ультразвуком, окисления, химической обработки. Указанные способы обработки можно реализовать в любом порядке и в любой последовательности и комбинациях. Например, исходный материал можно сначала обработать физически с применением одного или более способов обработки, например, путем химической обработки, в том числе и в комбинации с кислотным гидролизом (например, при применении HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4), облучением, обработкой ультразвуком, окислением, пиролизом или паровым взрывом, и затем подвергнуть механической обработке. Такая последовательность может быть предпочтительной, поскольку материалы, обработанные посредством одного или более других способов обработки,

например, с помощью облучения или пиролиза, обычно являются более хрупкими и, следовательно, может быть легче осуществить дальнейшее изменение структуры материала при механической обработке. В качестве еще одного примера, исходный материал можно пропускать через ионизирующее облучение, используя транспортер, как
5 описано в настоящей заявке, и затем подвергать механической обработке. Химическая обработка позволяет удалить некоторую часть или весь лигнин (например, при химической варке целлюлозы) и позволяет частично или полностью гидролизовать материал. Указанные способы также можно использовать с предварительно гидролизованным материалом. Кроме того, указанные способы можно использовать с
10 материалом, который не был предварительно гидролизован. Перечисленные способы можно использовать со смесями гидролизованного и негидролизованного материалов, например, со смесями, содержащими примерно 50% или более негидролизованного материала, примерно 60% или более негидролизованного материала, примерно 70% или более негидролизованного материала, примерно 80% или более негидролизованного
15 материала или даже 90% или более негидролизованного материала.

[00133] Наряду с уменьшением размера, которое можно выполнить вначале и/или позднее при обработке, механическая обработка также может быть предпочтительной с точки зрения «раскрытия», «напряжения», разрушения или разрыхления углеводсодержащих материалов, получения целлюлозы из материалов более
20 восприимчивых к расщеплению цепей и/или разрушению кристаллической структуры в ходе физической обработки.

[00134] Способы механической обработки углеводсодержащего материала включают, например, размол или дробление. Размол можно выполнить с применением, например, молотковой дробилки, шаровой мельницы, коллоидной мельницы, конической
25 или конусной мельницы, дисковой мельницы, бегунковой мельницы, мельницы Уайли, зерновой мельницы или другой мельницы. Дробление можно осуществить с применением, например, резательной дробилки/дробилки ударного действия. Некоторые типичные дробилки включают жерновые дробилки, штифтовые дробилки, кофейные дробилки и гратосниматели. Дробление или размол можно обеспечить, например, с
30 помощью возвратно-поступательного штифта или другого элемента, как это имеет место в штифтовой мельнице. Другие механические способы обработки включают механическую продольную резку или разрывание, другие способы, в которых волокна оказывают давление, и дробление путем истирания под действием воздуха. Подходящие способы механической обработки дополнительно включают любой другой способ,

продолжающий разрушение внутренней структуры материала, которое было инициировано предыдущими стадиями обработки.

[00135] Системы механической подготовки сырья можно выполнить с возможностью получения потоков с конкретными характеристиками, такими как, например, конкретные максимальные размеры, конкретные соотношения длины к ширине или конкретные отношения площадей поверхности. Физическая подготовка позволяет увеличить скорость реакций, улучшить движение материала на транспортере, улучшить профиль облучения материала, улучшить однородность облучения материала или снизить требуемое время обработки путем раскрытия материалов и преобразования их в более доступные материалы для процессов и/или реагентов, таких как реагенты в растворе.

[00136] Объемную плотность исходного сырья можно контролировать (например, увеличивать). В некоторых случаях может быть желательным получить материал с низкой объемной плотностью, например, путем уплотнения материала (например, уплотнение может сделать более легким и менее дорогостоящим транспортировку материала в другое место) и затем возвращения материала к состоянию с более низкой объемной плотностью (например, после транспортировки). Материал можно уплотнить, например, от менее примерно 0,2 г/см. куб. до более примерно 0,9 г/см. куб. (например, менее примерно 0,3 до более примерно 0,5 г/см. куб., менее примерно 0,3 до более примерно 0,9 г/см. куб., менее примерно 0,5 до более примерно 0,9 г/см. куб., менее примерно 0,3 до более примерно 0,8 г/см. куб., менее примерно 0,2 до более примерно 0,5 г/см. куб.). Например, материал можно уплотнить с помощью способов и оборудования, описанных Medoff в US7932065 и международной публикации WO2008/073186 (которая была подана 26 октября 2007 года, опубликована на английском языке и где в качестве государства, в котором заявитель намерен получить патент, указаны Соединенные Штаты), полные описания которых включены в настоящий документ посредством ссылки. Уплотненные материалы можно обработать любыми способами, описанными в настоящей заявке, или любой материал, обработанный с помощью любого из способов, описанных в настоящей заявке, можно впоследствии подвергнуть уплотнению.

[00137] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения материал, подлежащий обработке, находится в форме волокнистого материала, содержащего волокна, полученные при приложения сдвиговых усилий к источнику волокон. Например, указанное приложение сдвиговых усилий можно выполнить с помощью ротационного ножевидного инструмента.

[00138] Например, к источнику волокон, например, который является трудноразлагаемым или который имел пониженные уровни сопротивляемости обработке, можно приложить сдвиговые усилия, например, в ротационном ножевидном инструменте, с получением первого волокнистого материала. Первый волокнистый материал пропускают через первое сито, например, со средним размером отверстий 1,59 мм или менее (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма), и получают второй волокнистый материал. При необходимости, источник волокон можно разрезать перед приложением сдвиговых усилий, например, с помощью шредера. Например, при использовании бумаги в качестве источника волокон, бумагу можно сначала нарезать на полоски, которые, например, имеют ширину от ¼ (примерно 0,635 см) до 1/2-дюйма (примерно 1,27 см), используя шредер, например, вращающийся в противоположных направлениях шнековый шредер, такой как шредеры, производимые компанией Munson (Ютика, Нью-Йорк). В качестве альтернативы размельчению (shredding), размер бумаги можно уменьшить путем резки до требуемого размера с помощью гильотинной резательной машины. Например, гильотинную резательную машину можно использовать для разрезания бумаги на листы, например, шириной 10 дюймов (примерно 25,4 см) и длиной 12 дюймов (примерно 30,5 см).

[00139] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения приложение сдвиговых усилий к источнику волокон и пропускание полученного первого волокнистого материала через первое сито выполняют одновременно. Приложение сдвиговых усилий и пропускание также можно осуществить в процессе с периодической загрузкой.

[00140] Например, ротационный ножевидный инструмент можно использовать для одновременного нарезания источника волокон и просеивания первого волокнистого материала. Ротационный ножевидный инструмент содержит бункер, который можно загрузить обрезками источника волокна, полученными при нарезании указанного источника.

[00141] Согласно другим вариантам реализации изобретения перед осахариванием и/или ферментированием исходное сырье обрабатывают физическим способом. Физические способы обработки могут включать один или более из любых способов, описанных в настоящей заявке, такие как механическая обработка, химическая обработка, облучение, обработка ультразвуком, окисление, пиролиз или паровой взрыв. Способы обработки можно использовать при комбинации двух, трех, четырех или даже всех из описанных технологий (в любом порядке). При применении более чем одного способа

обработки указанные способы можно применять одновременно или в разное время. Кроме того, можно использовать другие способы, изменяющие молекулярную структуру исходного сырья на основе биомассы, по отдельности или в комбинации со способами, описанными в настоящей заявке.

- 5 [00142] Механические способы обработки, которые можно использовать, и характеристики механически обработанных углеводсодержащих материалов более подробно описаны в публикации заявки US2012/0100577 A1, поданной 18 октября 2011 года, полное описание которых тем самым включено в настоящий документ посредством ссылки.

10

ОБРАБОТКА УЛЬТРАЗВУКОМ, ПИРОЛИЗ, ОКИСЛЕНИЕ, ПАРОВОЙ ВЗРЫВ

- [00143] При необходимости, вместо облучения или наряду с ним можно использовать один или более способов, выбранных из обработки ультразвуком, пиролиза, окислительных способов или способов на основе парового взрыва, для уменьшения или дальнейшего уменьшения сопротивляемости углеводсодержащего материала обработке. Например, указанные способы можно применять перед облучением, во время и/или после него. Такие способы подробно описаны Medoff в патенте US7932065, полное описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

20 ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАБОТАННОГО МАТЕРИАЛА БИОМАССЫ

- [00144] Применяя способы, описанные в настоящей заявке, исходный материал биомассы (например, растительную биомассу, биомассу животных, бумагу и биомассу из бытовых отходов) можно использовать в качестве исходного сырья для получения полезных промежуточных соединений и продуктов, таких как органические кислоты, соли органических кислот, ангидриды, сложные эфиры органических кислот и топливо, например, топливо для двигателей внутреннего сгорания или исходное сырье для топливных элементов. В настоящей заявке описаны системы и процессы, в которых можно использовать в качестве исходного сырья целлюлозные и/или лигноцеллюлозные материалы, которые являются легкодоступными, но часто трудно поддаются обработке, например, потоки бытовых отходов и потоки макулатуры, такие как потоки, содержащие газетную бумагу, крафт-бумагу, гофрированную бумагу или их смеси.

30

- [00145] Для превращения исходного сырья в форму, которую можно легко обработать, глюкан- или ксилансодержащую целлюлозу в исходном сырье можно подвергать гидролизу с получением низкомолекулярных углеводов, таких как сахара, с

помощью осаживающего агента, например, фермента или кислоты, процесс, называемый осаживанием. Затем низкомолекулярные углеводы можно использовать, например, на существующем производственном предприятии, таком как предприятие по производству одноклеточного белка, предприятие по производству ферментов или предприятие по производству топлива, например, предприятие по производству этанола.

[00146] Исходное сырье можно подвергать гидролизу путем использования фермента, например, путем объединения материалов и фермента в растворителе, например, в водном растворе.

[00147] Согласно альтернативному варианту реализации изобретения ферменты могут поступать за счет организмов, которые разлагают биомассу, такую как целлюлозные и/или лигниновые части биомассы, содержат или продуцируют различные разлагающие клетчатку ферменты (целлюлазы), лигниназы или различные разрушающие биомассу метаболиты с маленькими молекулами. Указанные ферменты могут представлять собой комплекс ферментов, которые действуют синергически и разлагают кристаллические целлюлозные или лигниновые части биомассы. Примеры разлагающих клетчатку ферментов включают: эндоглюканазы, целлобиогидролазы и целлобиазы (бета-глюкозидазы).

[00148] Во время осаживания целлюлозный субстрат можно сначала гидролизовать с помощью эндоглюканаз в случайных местах с получением олигомерных промежуточных соединений. Далее указанные промежуточные соединения становятся субстратами для экзотермического расщепления глюканаз, таких как целлобиогидролаза, с получением целлобиозы из концевых групп целлюлозного полимера. Целлобиоза представляет собой водорастворимый 1,4-связанный димер глюкозы. И наконец, целлобиаза расщепляет целлобиозу с получением глюкозы. Эффективность (например, время гидролиза и/или полнота гидролиза) такого процесса зависит от сопротивляемости обработке целлюлозного материала.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ

[00149] Применяя процессы, описанные в настоящей заявке, материал биомассы можно превратить в один или более продуктов, таких как энергия, топлива, продукты питания и материалы. Специфические примеры продуктов включают, но не ограничиваются ими, водород, сахара (например, глюкозу, ксилозу, арабинозу, маннозу, галактозу, фруктозу, дисахариды, олигосахариды и полисахариды), спирты (например, одноатомные спирты или двухатомные спирты, так как этанол, *n*-пропанол, изобутанол, втор-бутанол, трет-бутанол или *n*-бутанол), гидратированные или содержащие воду

спирты (например, содержащие больше 10%, 20%, 30% или даже больше 40% воды), биодизельное топливо, органические кислоты, углеводороды (например, метан, этан, пропан, изобутен, пентан, *n*-гексан, биодизельное топливо, биобензин и их смеси), попутные продукты (например, белки, такие как разлагающие клетчатку белки (ферменты) или одноклеточные белки) и смеси любых из указанных соединений в любой комбинации или относительной концентрации и, возможно, в комбинации с любыми добавками (например, топливными добавками). Другие примеры включают карбоновые кислоты, соли карбоновой кислоты, смесь карбоновых кислот и солей карбоновых кислот и сложные эфиры карбоновых кислот (например, метиловый, этиловый и *n*-пропиловые сложные эфиры), кетоны (например, ацетон), альдегиды (например, ацетальдегид), альфа- и бета-ненасыщенные кислоты (например, акриловую кислоту) и олефины (например, этилен). Другие спирты и производные спиртов включают пропанол, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,3-пропандиол, сахарные спирты (например, эритритол, гликоль, глицерин, сорбит, треитол, арабитол, рибитол, маннитол, дульцит, фуситол, идитол, изомальт, мальтитол, лактитол, ксилит и другие полиолы) и метиловые или этиловые сложные эфиры любого из перечисленных спиртов. Другие продукты включают метилакрилат, метилметакрилат D- или L-молочную кислоту, лимонную кислоту, муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, янтарную кислоту, валериановую кислоту, капроновую кислоту, 3-гидроксипропионовую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, щавелевую кислоту, малоновую кислоту, глутаровую кислоту, олеиновую кислоту, линоленовую кислоту, гликолевую кислоту, гамма-гидроксимасляную кислоту и их смеси, соли любых из перечисленных кислот, смеси любых кислот и их соответствующие соли.

[00150] Любую комбинацию перечисленных выше продуктов друг с другом и/или перечисленных выше продуктов с другими продуктами, при этом другие продукты можно получить с применением способов, описанных в настоящей заявке или иным образом, можно упаковать вместе и продавать в виде продуктов. Продукты можно объединять, например, перемешивать, смешивать, или совместно растворять или можно просто упаковать или продавать вместе.

[00151] Любой из продуктов или комбинаций продуктов, описанных в настоящей заявке, можно дезинфицировать или стерилизовать перед продажей продуктов, например, после очистки или выделения или даже после упаковки, для нейтрализации одного или более потенциально нежелательных загрязняющих веществ, которые могут присутствовать в продукте (продуктах). Такую санацию можно осуществить путем

бомбардировки электронами, например, с дозой меньше примерно 20 Мрад, например, от примерно 0,1 до 15 Мрад, от примерно 0,5 до 7 Мрад или от примерно 1 до 3 Мрад.

[00152] Процессы, описанные в настоящей заявке, позволяет получать потоки различных побочных продуктов, которые можно использовать для генерирования пара и электричества для применения в других частях предприятия (совместное производство тепловой и электрической энергии) или продавать на открытом рынке. Например, пар, образующийся при горении потоков побочных продуктов, можно использовать в процессе дистилляции. В качестве другого примера, электричество, генерируемое при горении потоков побочных продуктов, можно использовать в электронно-лучевых генераторах, применяемых при предварительной обработке.

[00153] Побочные продукты, используемые для генерирования пара и электричества, получают из нескольких источников на всем протяжении процесса. Например, анаэробное сбраживание сточных вод позволяет получить биогаз с высоким уровнем метана и маленьким количеством отработанной биомассы (шлама). В качестве другого примера, можно использовать твердые вещества, полученные после осахаривания и/или после дистилляции (например, непрореагировавший лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозу, оставшуюся от предварительной обработки и первичных процессов), например, сжигая их в качестве топлива.

[00154] Другие промежуточные соединения и продукты, в том числе продукты питания и фармацевтические продукты, описаны в публикации заявки US2010/0124583 A1, принадлежащей Medoff, опубликованной 20 мая 2010 года, полное описание которой тем самым включено в настоящий документ посредством ссылки.

ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ЛИГНИНА

[00155] Считается, что отработанная биомасса (например, отработанный лигноцеллюлозный материал), полученная в результате лигноцеллюлозной обработки описанными способами, имеет высокое содержание лигнина и помимо того, что ее можно использовать для получения энергии посредством сжигания в установке для совместного производства тепловой и электрической энергии, может применяться в качестве других ценных продуктов. Например, лигнин можно использовать как есть в качестве пластмассы или его свойства можно улучшить синтетическими способами для получения другой пластмассы. В некоторых случаях, лигнин также можно превратить в лигносульфонаты, которые можно использовать в качестве связующих веществ, диспергаторов, эмульгаторов или в качестве комплексообразующих агентов.

[00156] При применении в качестве связующего вещества, лигнин или лигносульфонат можно, например, использовать в угольных брикетах, в керамических материалах, для связывания черного углерода, для связывания удобрений и гербицидов, в качестве пылеподавителя, при получении фанеры и прессованной древесины, для связывания кормов для животных, в качестве связующего вещества для стекловолокна, в качестве связующего вещества в мастике для приклеивания линолеума и в качестве стабилизатора грунтов.

[00157] В качестве диспергатора лигнин или лигносульфонаты можно использовать, например, в бетонных смесях, глиняных и керамических материалах, красителях и пигментах, при дублении кожи и в сухой штукатурке.

[00158] В качестве эмульгатора, лигнин или лигносульфонаты можно использовать, например, в асфальте, пигментах и красителях, пестицидах и парафиновых эмульсиях.

[00159] В качестве комплексообразующего агента, лигнин или лигносульфонаты можно использовать, например, в системах питательных микроэлементов, чистящих составах и системах водоподготовки, например, для систем котлов и систем охлаждения.

[00160] В случае производства энергии лигнин в целом имеет более высокое энергосодержание, чем холоцеллюлоза (целлюлоза и гемицеллюлоза), поскольку он содержит больше углерода, чем холоцеллюлоза. Например, сухой лигнин может иметь энергосодержание от примерно 11000 (примерно 25,586 МДж/кг) до 12500 БТЕ на фунт (примерно 29,075 МДж/кг) по сравнению с диапазоном от 7000 (примерно 16,282 МДж/кг) до 8000 БТЕ на фунт (примерно 18,608 МДж/кг) холоцеллюлозы. По существу, лигнин можно уплотнить и превратить в брикеты и гранулы, применяемые для сжигания. Например, лигнин можно превратить в гранулы с помощью любого способа, описанного в настоящей заявке. Для получения более медленногорящей гранулы или брикета лигнин можно подвергнуть сшиванию, например, применяя дозу облучения от примерно 0,5 Мрад до 5 Мрад. Сшивание позволяет получить более медленногорящий форм-фактор. Форм-фактор, такой как гранула или брикет, можно превратить в «синтетический уголь» или древесный уголь посредством пиролиза в отсутствие воздуха, например, при температуре от 400 до 950 °С. Перед пиролизом может быть желательным сшивание лигнина для поддержания конструктивной целостности.

[00161] Комбинированное производство тепловой и электрической энергии с применением обработанной биомассы описано в предварительной заявке US61/774773, поданной 8 марта 2013 года, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

ОБРАБОТКА БИОМАССЫ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ

[00162] После облучения биомассу можно перенести в сосуд для осахаривания. Альтернативно, биомассу можно нагреть после ее облучения перед стадией осахаривания. Нагретую среду можно создать, например, с помощью ИК-излучения, микроволн, сжигания (например, газа, угля, нефти, биомассы), резистивного нагрева и/или индуктивных катушек. Тепло можно применять по меньшей мере с одной стороны или более чем одной стороны, нагревание может быть непрерывным или периодическим и нагревать можно только часть материала или весь материал. Биомассу можно нагреть до температур выше 90°C в водной жидкости, которая может содержать кислоту или основание. Например, водную суспензию биомассы можно нагреть от 90 до 150°C, альтернативно, от 105 до 145°C, необязательно, от 110 до 140°C или, дополнительно, но необязательно, от 115 до 135°C. Время, в течение которого водную смесь биомассы выдерживают при максимальной температуре, составляет от 1 до 12 часов, альтернативно, от 1 до 6 часов, необязательно, от 1 до 4 часов при максимальной температуре. В некоторых случаях водная смесь биомассы является кислой, и значение pH составляет от 1 до 5, необязательно, от 1 до 4, или, альтернативно, от 2 до 3. В других случаях водная смесь биомассы является щелочной и значение pH составляет от 6 до 13, альтернативно, от 8 до 12, или, необязательно, от 8 до 11.

ОСАХАРИВАНИЕ

[00163] Обработанные материалы биомассы можно осахаривать, в целом, путем объединения материала и фермента целлюлаза в жидкой среде, например, водном растворе. В некоторых случаях, перед осахариванием материал кипятят, замачивают или варят в горячей воде, как описано Medoff и Masterman в заявке US2012/0100577 A1, опубликованной 26 апреля 2012 года, полное описание которой включено в настоящий документ.

[00164] Процесс осахаривания можно частично или полностью осуществить в баке (например, в баке с объемом по меньшей мере 4000, 40000 или 500000 л), на производственном предприятии и/или его можно частично или полностью осуществить при транспортировке, например, в железнодорожной цистерне, автоцистерне или в супертанкере или трюме судна. Время, необходимое для полного осахаривания, будет зависеть от условий обработки и применяемых углеводсодержащего материала и фермента. При проведении осахаривания на производственном предприятии в контролируемых условиях целлюлозу можно по существу полностью превратить в сахар, например, глюкозу, в течение от примерно 12 до 96 часов. Если осахаривание

осуществляют частично или полностью при транспортировке, осахаривание может занять больше времени.

5 [00165] В целом, предпочтительно, чтобы содержимое бака в ходе осахаривания перемешивали, например, используя струйное перемешивание, как описано в международной заявке PCT/US2010/035331, поданной 18 мая 2010 года, которая была опубликована на английском языке как WO2010/135380 и где в качестве государства, в котором заявитель намерен получить патент, указаны Соединенные Штаты, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

10 [00166] Добавление поверхностно-активных веществ может увеличить скорость осахаривания. Примеры поверхностно-активных веществ включают неионные поверхностно-активные вещества, такие как полиэтиленгликолевые поверхностно-активные вещества Tween® 20 или Tween® 80, ионные поверхностно-активные вещества или амфотерные поверхностно-активные вещества.

15 [00167] В целом, предпочтительно, чтобы концентрация раствора сахара, полученного в результате осахаривания, была сравнительно высокой, например, больше 40% или больше 50, 60, 70, 80, 90 или даже больше 95% по массе. Воду можно удалить, например, путем испарения, для увеличения концентрации раствора сахара. Это уменьшит объем, подвергаемый транспортировке, а также позволит подавить рост микробов в растворе.

20 [00168] Согласно альтернативному варианту реализации изобретения можно использовать растворы сахара с более низкими концентрациями, в этом случае может быть желательным добавление противомикробной добавки, например, антибиотика широкого спектра действия, при низкой концентрации, например, от 50 до 150 ppm. Другие подходящие антибиотики включают амфотерицин В, ампициллин, 25 хлорамфеникол, ципрофлоксацин, гентамицин, гигромицин В, канамицин, неомицин, пенициллин, пурамицин, стрептомицин. Антибиотики будут подавлять рост микроорганизмов во время транспортировки и хранения и их можно использовать при подходящих концентрациях, например, от 15 до 1000 ppm по массе, например, от 25 до 500 ppm или от 50 до 150 ppm. При необходимости, можно добавить антибиотик, даже 30 если концентрация сахара сравнительно высокая. Согласно альтернативному варианту реализации изобретения можно использовать другие добавки с противомикробными или консервирующими свойствами. Противомикробная добавка (добавки) предпочтительно представляют собой пищевые добавки.

[00169] Раствор со сравнительно высокой концентрацией можно получить за счет ограничения количества воды, добавляемой к углеводсодержащему материалу с ферментом. Концентрацию можно регулировать, например, контролируя степень осахаривания. Например, концентрацию можно увеличить путем добавления в раствор
5 большего количества углеводсодержащего материала. Для поддержания уровня сахара, который образуется в растворе, можно добавить поверхностно-активное вещество, например, одно из веществ, описанных выше. Кроме того, можно увеличить растворимость путем увеличения температуры раствора. Например, раствор можно поддерживать при температуре от 40 до 50°C, от 60 до 80°C или даже при более высокой
10 температуре.

ОСАХАРИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ

[00170] Подходящие разлагающие клетчатку ферменты включают целлюлазы, полученные из видов, относящихся к родам *Bacillus*, *Coprinus*, *Myceliophthora*,
15 *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* и *Trichoderma*, в частности целлюлазы, полученные с помощью штамма, выбранного из вида *Aspergillus* (см., например, патент EP0458162), *Humicola insolens* (переклассифицированного как *Scytalidium thermophilum*, см., например, патент US4435307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*,
20 *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium sp.* (в том числе, но не ограничиваясь ими, *A. persicinum*, *A. acremonium*, *A. brachyphenium*, *A. dichromosporum*, *A. obclavatum*, *A. pinkertoniae*, *A. roseogriseum*, *A. incoloratum* и *A. furatum*). Предпочтительные штаммы включают *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium sp.* RYM-202, *Acremonium sp.* CBS 478.94,
25 *Acremonium sp.* CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* ANU 9519, *Cephalosporium sp.* CBS 535.71, *Acremonium brachyphenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 и *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Разлагающие клетчатку ферменты также
30 можно получить из *Chrysosporium*, предпочтительно, штамма *Chrysosporium lucknowense*.
Дополнительные штаммы, которые можно использовать, включают, но не ограничиваются ими, *Trichoderma* (в частности, *T. viride*, *T. reesei* и *T. koningii*), алкалофильный *Bacillus* (см., например, патент US3844890 и патент EP0458162) и *Streptomyces* (см., например, патент EP0458162).

[00171] Наряду с ферментами или в комбинации с ними, для осахаривания лигноцеллюлозных и целлюлозных материалов можно использовать кислоты, основания и другие химические соединения (например, окислители). Указанные материалы можно использовать в любой комбинации или последовательности (например, до, после и/или во время добавления фермента). Например, можно использовать сильные минеральные кислоты (например, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) и сильные основания (например, NaOH, KOH).

САХАРА

[00172] В процессах, описанных в настоящей заявке, например, после осахаривания, можно выделить сахара (например, глюкозу и ксилозу). Например, сахара можно выделить с помощью осаждения, кристаллизации, хроматографии (например, хроматографии с псевдодвижущимся слоем, хроматографии высокого давления), центрифугирования, экстракции, любого другого способа выделения, известного в данной области техники, и их комбинаций.

ГИДРИРОВАНИЕ И ДРУГИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

[00173] Процессы, описанные в настоящей заявке, могут включать гидрирование. Например, глюкозу и ксилозу можно гидрировать с получением сорбита и ксилита, соответственно. Гидрирование можно выполнить путем применения катализатора (например, Pt/гамма-Al₂O₃, Ru/C, никелевого катализатора Ренея или других катализаторов, известных в данной области техники) в комбинации с H₂ при высоком давлении (например, от 10 (примерно 69 кПа) до 12000 psi (примерно 82,7 МПа)). Можно использовать другие виды химического превращения продуктов в результате процессов, описанных в настоящей заявке, например, производство продуктов, полученных из органического сахара (например, фурфурола и продуктов, полученных из фурфурола). Химические превращения полученных из сахара продуктов описаны в предварительной заявке US61/667481, поданной 3 июля 2012 года, описание которой в полном объеме включено в настоящий документ посредством ссылки.

ФЕРМЕНТАЦИЯ

[00174] Дрожжи и бактерии *Zytoplas*, например, можно использовать для ферментации или превращения сахара (сахаров) в спирт (спирты). Ниже описаны другие микроорганизмы. Оптимальное значение pH для ферментации составляет от примерно 4 до 7. Например, оптимальное значение pH для дрожжей составляет от примерно 4 до 5, тогда как оптимальное значение pH для *Zytoplas* составляет от примерно 5 до 6. Типичное время ферментации составляет от примерно 24 до 168 часов (например, от 24

до 96 часов) при температуре в диапазоне от 20°C до 40°C (например, от 26°C до 40°C), однако термофильные микроорганизмы предпочитают более высокие температуры.

[00175] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения, например, при применении анаэробных организмов, по меньшей мере часть ферментации проводят в
5 отсутствие кислорода, например, в атмосфере инертного газа, такого как N₂, Ar, He, CO₂ или их смеси. Кроме того, смесь можно постоянно продувать инертным газом, проходящим через бак при протекании части или всего процесса ферментации. В некоторых случаях, анаэробное условие можно достичь или поддерживать за счет образования диоксида углерода в процессе ферментации, при этом дополнительный
10 инертный газ не требуется.

[00176] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения весь или часть процесса ферментации можно прервать до достижения полного превращения низкомолекулярного сахара в продукт (например, этанол). Промежуточные продукты ферментации включают сахар и углеводы с высокими концентрациями. Сахара и
15 углеводы можно выделить с применением любых средств, известных в данной области техники. Указанные промежуточные продукты ферментации можно использовать при получении продукта питания для потребления человеком или животным. Дополнительно или в качестве альтернативы, промежуточные продукты ферментации можно измельчить до тонкодисперсных частиц в лабораторной мельнице из нержавеющей стали и получить
20 мукообразное вещество. В процессе ферментации можно использовать струйное перемешивание, и в некоторых случаях осахаривание и ферментацию выполняют в одном и том же баке.

[00177] Питательные вещества для микроорганизмов можно добавить во время осахаривания и/или ферментации, например, пакеты с пищевыми питательными
25 веществами, описанные в заявке US2012/0052536, поданной 15 июля 2011 года, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

[00178] «Ферментация» включает способы и продукты, описанные в международной заявке PCT/US2012/071097 (которая была подана 20 декабря 2012 года, была опубликована в Англии как WO2013/096700 и где в качестве государства, в котором
30 заявитель намерен получить патент, указаны Соединенные Штаты) и в международной заявке PCT/US2012/071083 (которая была подана 20 декабря 2012 года, была опубликована в Англии как WO2013/096693 и где в качестве государства, в котором заявитель намерен получить патент, указаны Соединенные Штаты), содержание которых в полном объеме включено в настоящий документ посредством ссылки.

[00179] Передвижные ферментеры можно использовать, как описано в международной заявке PCT/US2007/074028 (которая была подана 20 июля 2007 года, была опубликована на английском языке как WO2008/011598 и где в качестве государства, в котором заявитель намерен получить патент, указаны Соединенные Штаты) и в опубликованном патенте US8318453, содержание которых включено в настоящий документ в полном объеме. Подобным образом, оборудование для осахаривания может быть передвижным. Кроме того, осахаривание и/или ферментацию можно частично или полностью осуществить во время перевозки.

ФЕРМЕНТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

10 [00180] Микроорганизм(ы), применяемые при ферментации, могут представлять собой природные микроорганизмы и/или сконструированные микроорганизмы. Например, микроорганизм может представлять собой бактерию (в том числе, но не ограничиваясь ими, например, бактерию, разлагающую клетчатку), гриб, (в том числе, но не ограничиваясь ими, например, дрожжи), растение, протист, например, простейшее или грибоподобный протист (в том числе, но не ограничиваясь ими, например, слизевик) или морские водоросли. При совместимости организмов можно использовать смеси организмов.

[00181] Подходящие ферментирующие микроорганизмы обладают способностью превращать углеводы, такие как глюкоза, фруктоза, ксилоза, арабиноза, манноза, галактоза, олигосахариды или полисахариды, в продукты ферментации. Ферментирующие микроорганизмы включают штаммы рода *Saccharomyces spp.* (в том числе, но не ограничиваясь ими, *S. cerevisiae* (пекарские дрожжи), *S. distaticus*, *S. uvarum*), рода *Kluveromyces*, (в том числе, но не ограничиваясь ими, *K. marxianus*, *K. fragilis*), рода *Candida* (в том числе, но не ограничиваясь ими, *C. pseudotropicalis* и *C. brassicae*), *Pichia stipitis* (родственник *Candida shehatae*), рода *Clavispora* (в том числе, но не ограничиваясь ими, *C. lusitaniae* и *C. opuntiae*), рода *Pachysolen* (в том числе, но не ограничиваясь ими, *P. tannophilus*), рода *Bretannomyces* (в том числе, но не ограничиваясь ими, например, *B. Clausenii* (Philippidis, G. P., 1996, Cellulose bioconversion technology, в Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212)). Другие подходящие микроорганизмы включают, например, *Zymomonas mobilis*, *Clostridium spp.* (в том числе, но не ограничиваясь ими, *C. thermocellum* (Philippidis, 1996, *supra*), *C. saccharobutylaceticum*, *C. tyrobutyricum*, *C. saccharobutylicum*, *C. Puniceum*, *C. beijerinckii* и *C. acetobutylicum*), *Moniliella spp.* (в том числе, но не ограничиваясь ими, *M. pollinis*, *M. tomentosa*, *M. madida*, *M. nigrescens*, *M. oedocephali*, *M. megachiliensis*),

Yarrowia lipolytica, *Aureobasidium* sp., *Trichosporonoides* sp., *Trigonopsis variabilis*, *Trichosporon* sp., *Moniliellaacetobutans* sp., *Typhula variabilis*, *Candida magnoliae*, *Ustilaginomyces* sp., *Pseudozyma tsukubaensi*, дрожжевые виды родов *Zygosaccharomyces*, *Debaryomyces*, *Hansenula* и *Pichia* и грибы рода dematioid *Torula* (например, *T.corallina*).

5 [00182] Дополнительные микроорганизмы включают группу *Lactobacillus*. Примеры включают *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus rhamnosus*, *Lactobacillus delbrueckii*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus coryniformis*, например, *Lactobacillus coryniformis* подвид *torquens*, *Lactobacillus pentosus*, *Lactobacillus brevis*. Другие микроорганизмы включают *Pediococcus penosaceus*, *Rhizopus oryzae*.

10 [00183] Некоторые организмы, такие как бактерии, дрожжи и грибы, можно использовать для ферментации продуктов, полученных из биомассы, таких как сахара и спирты, с получением янтарной кислоты и подобных продуктов. Например, организмы можно выбрать из: *Actinobacillus succinogenes*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Mannheimia succiniciproducens*, *Ruminococcus flaverfaciens*, *Ruminococcus albus*,
15 *Fibrobacter succinogenes*, *Bacteroides fragilis*, *Bacteroides ruminicola*, *Bacteroides amylophilus*, *Bacteroides succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens*, *Corynebacterium glutamicum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Byssoschlamys nivea*, *Lentinus degener*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium viniferum*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Enterococcus faecali*, *Prevotella ruminicolas*, *Debaryomyces hansenii*, *Candida catemulata* VKM Y-5, *C. mycoderma*
20 VKM Y-240, *C. rugosa* VKM Y-67, *C. paludigena* VKM Y-2443, *C. utilis* VKM Y-74, *C. utilis* 766, *C. zeylanoides* VKM Y-6, *C. zeylanoides* VKM Y-14, *C. zeylanoides* VKM Y-2324, *C. zeylanoides* VKM Y-1543, *C. zeylanoides* VKM Y-2595, *C. valida* VKM Y-934, *Kluyveromyces wickerhamii* VKM Y-589, *Pichia anomala* VKM Y-118, *P. besseyi* VKM Y-2084, *P. media* VKM Y-1381, *P. guilliermondii* H-P-4, *P. guilliermondii* 916, *P. inositovora*
25 VKM Y-2494, *Saccharomyces cerevisiae* VKM Y-381, *Torulopsis Candida* 127, *T. Candida* 420, *Yarrowia lipolytica* 12a, *Y. lipolytica* VKM Y-47, *Y. lipolytica* 69, *Y. lipolytica* VKM Y-57, *Y. lipolytica* 212, *Y. lipolytica* 374/4, *Y. lipolytica* 585, *Y. lipolytica* 695, *Y. lipolytica* 704 и смесей перечисленных организмов.

[00184] Многие такие микробные штаммы являются общедоступными, и их можно
30 приобрести на рынке или через хранилища, такие как ATCC (Американская коллекция клеточных культур, Манассас, Вирджиния, США), NRRL (Коллекция клеточных культур Службы сельскохозяйственных исследований, Пеория, Иллинойс, США) или DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Брауншвейг, Германия), в частности.

[00185] Коммерчески доступные дрожжи включают, например, Ред Стар (Red Star®)/Лесаффе Этанол Ред (Lesaffre Ethanol Red) (которые можно приобрести в компании Red Star/Lesaffre, США), ФАЛИ (FALI®) (которые можно приобрести в компании Fleischmann's Yeast, подразделение Burns Philip Food Inc., США), СУПЕРСТАРТ (SUPERSTART®) (Lallemand Biofuels and Distilled Spirits, Канада), EAGLE C6 FUEL™ или C6 FUEL™ (которые можно приобрести в компании Lallemand Biofuels and Distilled Spirits, Канада), ГЕРТ СТРАНД (GERT STRAND®) (которые можно приобрести в компании Gert Strand AB, Швеция) и ФЕРМОЛ (FERMOL®) (которые можно приобрести в компании DSM Specialties).

10 ДИСТИЛЛЯЦИЯ

[00186] После ферментации полученные жидкости можно подвергать дистилляции с применением, например, «бражной колонны», для отделения этанола и других спиртов от основного объема воды и остаточной твердой фазы. Пар, выходящий из бражной колонны, может представлять собой, например, 35% по массе этанол и может быть загружен в ректификационную колонну. Смесь почти азеотропного (92,5%) этанола и воды из ректификационной колонны можно очистить с получением чистого (99,5%) этанола, используя парофазные молекулярные сита. Кубовые остатки бражной колонны можно направить на первую ступень трехступенчатого испарителя. Обратный холодильник ректификационной колонны может обеспечить тепло для такой первой ступени испарителя. После первой ступени испарителя твердое вещество можно отделить с применением центрифуги и высушить в барабанной сушилке. Часть (25%) продукта из центрифуги можно повторно использовать для ферментации, а остаток направить на вторую и третью ступени испарителя. Большую часть конденсата из испарителя можно вернуть в процесс в виде довольно чистого конденсата, при этом меньшую часть отделяют и направляют на обработку сточных вод для предотвращения накопления низкокипящих соединений.

УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

[00187] Согласно другим вариантам реализации изобретения с помощью способов и систем, описанных в настоящей заявке, можно обработать углеводородсодержащие материалы. Любой процесс, описанный в настоящей заявке, можно использовать для обработки любого углеводородсодержащего материала, описанного в настоящей заявке. Подразумевают, что «углеводородсодержащие материалы», применяемые в настоящей заявке, включают нефтеносные пески, нефтеносный сланец, битуминозные пески, угольную пыль, угольную суспензию, битум, различные типы угля и другие природные и

синтетические материалы, содержащие как углеводородные компоненты, так и твердое вещество. Твердое вещество может включать горную породу, песок, глину, камень, ил, буровой шлам или другое твердое органическое и/или неорганическое вещество. Указанный термин также может включать отходы, такие как отходы и побочные продукты бурения, отходы и побочные продукты при переработке нефти или другие отходы, содержащие углеводородные компоненты, такие как асфальтовая кровельная плитка и покрытие, асфальтовое дорожное покрытие и т.д.

СИСТЕМЫ ТРАНСПОРТИРОВКИ

[00188] Различные системы транспортировки можно использовать для перемещения материалов биомассы, например, как описано ранее, в камеру и под пучок электронов в камере. Типичные транспортеры представляют собой ленточные транспортеры, пневматические транспортеры, винтовые транспортеры, тележки, поезда, поезда или тележки на рельсах, подъемники, фронтальные погрузчики, экскаваторы типа обратная лопата, краны, можно использовать различные скребки и лопаты, вагонетки и загрузочные устройства. Например, в различных процессах, описанных в настоящей заявке, можно использовать вибрационные транспортеры. Вибрационные транспортеры описаны в международной заявке PCT/US2013/64289, поданной 10 октября 2013 года, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

[00189] Вибрационные транспортеры особенно полезны для распределения материала по поверхности и обеспечения равномерного слоя на поверхности желоба транспортера. Например, исходное сырье может образовывать груды материала, которая может иметь высоту, составляющую по меньшей мере четыре фута (примерно 122 см) (например, по меньшей мере примерно 3 фута (примерно 91 см), по меньшей мере примерно 2 фута (примерно 61 см), по меньшей мере примерно 1 фут (примерно 30,5 см), по меньшей мере примерно 6 дюймов (15,24 см), по меньшей мере примерно 5 дюймов (12,7 см), по меньшей мере примерно, 4 дюйма (10,16 см), по меньшей мере примерно 3 дюйма (7,62 см), по меньшей мере примерно 2 дюйма (5,08 см), по меньшей мере примерно 1 дюйм (2,54 см), по меньшей мере примерно ½ дюйма (1,27 см)), и ширину, меньшую, чем ширина транспортера (например, менее примерно 10%, менее примерно 20%, менее примерно 30%, менее примерно 40%, менее примерно 50%, менее примерно 60%, менее примерно 70%, менее примерно 80%, менее примерно 90%, менее примерно 95%, менее примерно 99%). Вибрационный транспортер позволяет распределять материал таким образом, чтобы охватить всю ширину желоба транспортера и обеспечить равномерную толщину, предпочтительно, как описано выше. В некоторых случаях,

можно использовать дополнительный способ распределения. Например, распределитель, такой как разбрасыватель, гравитационный разбрасыватель (drop spreader) (например, CHRISTY SPREADER™) или их комбинации можно использовать для распределения (например, размещения, разливания, разбрасывания и/или разбрызгивания) сырьевого материала по большой площади. В некоторых случаях распределитель может доставлять биомассу на вибрационный транспортер в виде широкого ливня или завесы. Кроме того, с помощью второго транспортера, расположенного выше относительно первого транспортера (например, первый транспортер используют при облучении сырьевого материала), можно сбрасывать биомассу на первый транспортер, при этом второй транспортер может иметь ширину, которая в поперечном направлении относительно направления транспортировки меньше, чем ширина первого транспортера. В частности, если второй транспортер представляет собой вибрационный транспортер, сырьевой материал распределяется под действием второго и первого транспортера. Согласно некоторым возможным вариантам реализации изобретения, второй транспортер 15 упирается в отвод с косым поперечным разрезом (например, с косым разрезом с соотношением 4:1), так что материал можно сбрасывать на первый транспортер в виде широкой завесы (например, более широкой, чем ширина второго транспортера). Начальная площадь биомассы, сбрасываемой посредством распределителя (например, разбрасывателя, гравитационного разбрасывателя, транспортера или вибрационного транспортера с поперечным разрезом) может включать всю ширину первого 20 вибрационного транспортера или может включать часть такой ширины. После падения на транспортер, материал под действием вибраций транспортера распределяется даже более равномерно, так что вся ширина транспортера предпочтительно покрывается равномерным слоем биомассы. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения можно использовать комбинации распределителей. Некоторые способы распределения 25 исходного сырья описаны в патенте US7153533, поданном 23 июля 2002 года, и опубликованном 26 декабря 2006 года, полное описание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

[00190] В целом, предпочтительно транспортировать материал через пучок 30 электронов как можно быстрее для максимизирования пропускной способности. Например, материал можно перемешать со скоростями, составляющими по меньшей мере 1 фут/мин (примерно 0,31 м/мин), например, по меньшей мере 2 фут/мин (примерно 0,61 м/мин), по меньшей мере 3 фут/мин (примерно 0,91 м/мин), по меньшей мере 4 фут/мин (примерно 1,22 м/мин), по меньшей мере 5 фут/мин (примерно 1,52 м/мин), по меньшей

мере 10 фут/мин (примерно 3,05 м/мин), по меньшей мере 15 фут/мин (примерно 4,57 м/мин), по меньшей мере 20 (примерно 6,09 м/мин), по меньшей мере 25 (примерно 7,62 м/мин), по меньшей мере 30 (примерно 9,14 м/мин), по меньшей мере 40 (примерно 12,19 м/мин), по меньшей мере 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), по меньшей мере 60
5 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), по меньшей мере 70 фут/мин (примерно 21,34 м/мин), по меньшей мере 80 фут/мин (примерно 24,38 м/мин), по меньшей мере 90 фут/мин (примерно 27,43 м/мин). Скорость транспортировки связана с током пучка и заданной дозой облучения, например, в случае биомассы толщиной $\frac{1}{4}$ дюйма (0,635 см), распределенной по транспортеру шириной 5,5 футов (примерно 1,68 см), и 100 мА, для
10 обеспечения достаточной дозы облучения транспортер может перемещаться со скоростью примерно 20 футов/мин (примерно 6,096 м/мин), при 50 мА транспортер может перемещаться со скоростью примерно 10 футов/мин (примерно 3,048 м/мин) для обеспечения приблизительно такой же дозы облучения.

[00191] Скорость, с которой материал может перемещаться, зависит от формы и
15 массы транспортируемого материала и требуемой обработки. Текучие материалы, например, зернистые материалы, особенно поддаются транспортировке с помощью вибрационных транспортеров. Скорости транспортировки могут, например, составлять по меньшей мере 100 фунт/ч (примерно 45 кг/ч) (например, по меньшей мере 500 фунт/ч (примерно 227 кг/ч), по меньшей мере 1000 фунт/ч (примерно 454 кг/ч), по меньшей мере
20 2000 фунт/ч (примерно 907 кг/ч), по меньшей мере 3000 фунт/ч (примерно 1361 кг/ч), по меньшей мере 4000 фунт/ч (примерно 1814 кг/ч), по меньшей мере 5000 фунт/ч (примерно 2268 кг/ч), по меньшей мере 10000 фунт/ч (примерно 4536 кг/ч), по меньшей мере 15000 фунт/ч (примерно 6804 кг/ч) или даже по меньшей мере 25000 фунт/ч (примерно 11340 кг/ч)). Некоторые типичные скорости транспортировки могут составлять от примерно
25 1000 (примерно 454 кг/ч) до 10000 фунт/ч (примерно 4536 кг/ч), (например, от примерно 1000 фунт/ч (примерно 454 кг/ч) до 8000 фунт/ч (примерно 3629 кг/ч), от примерно 2000 (примерно 907 кг/ч) до 7000 фунт/ч (примерно 3175 кг/ч), от примерно 2000 (примерно 907 кг/ч) до 6000 фунт/ч (примерно 2722 кг/ч), от примерно 2000 (примерно 907 кг/ч) до 5000 фунт/ч (примерно 2268 кг/ч), от примерно 2000 (примерно 907 кг/ч) до 4500 фунт/ч
30 (примерно 2041 кг/ч), от примерно 1500 (примерно 680 кг/ч) до 5000 фунт/ч (примерно 2268 кг/ч), от примерно 3000 (примерно 1361 кг/ч) до 7000 фунт/ч (примерно 3175 кг/ч), от примерно 3000 (примерно 1361 кг/ч) до 6000 фунт/ч (примерно 2722 кг/ч), от примерно 4000 (примерно 1814 кг/ч) до 6000 фунт/ч (примерно 2722 кг/ч) и от примерно 4000 (примерно 1814 кг/ч) до 5000 фунт/ч (примерно 2268 кг/ч)). Типичные скорости

транспортировки зависят от плотности материала. Например, для биомассы с плотностью примерно 35 фунт/фут³ (примерно 0,56 г/см³) и при скорости транспортировки примерно 5000 фунт/ч (примерно 2268 кг/ч), материал перемещается со скоростью примерно 143 фут³/ч (примерно 4 м³/ч), если толщина материала составляет ¼” (0,635 см) и ширина желоба составляет 5,5 футов (примерно 168 см), материал транспортируют со скоростью примерно 1250 фут/ч (381 м/ч) (примерно 21 фут/мин (примерно 6,40 м/мин)). Поэтому скорости транспортировки материала могут сильно варьировать. Предпочтительно, например, слой биомассы толщиной ¼” транспортируют со скоростями от примерно 5 (примерно 1,52 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин) (например, от примерно 5 (примерно 1,52 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 6 (примерно 1,82 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 7 (примерно 2,13 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 8 (примерно 2,44 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 9 (примерно 2,74 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 10 (примерно 3,05 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 11 (примерно 3,35 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 12 (примерно 3,66 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 13 (примерно 3,96 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 14 (примерно 4,27 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 15 (примерно 4,57 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 20 (примерно 6,10 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 30 (примерно 9,14 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 40 (примерно 12,19 м/мин) до 100 фут/мин (примерно 30,48 м/мин), от примерно 2 (примерно 0,61 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 3 (примерно 0,91 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 5 (примерно 1,52 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 6 (примерно 1,83 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 7 (примерно 2,13 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 8 (примерно 2,44 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 9 (примерно 2,74 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 10 (примерно 3,05 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 15 (примерно 4,57 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 20 (примерно 6,10 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 30 (примерно 9,14 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 40 (примерно 12,19 м/мин) до 60 фут/мин (примерно 18,29 м/мин), от примерно 2 (примерно 0,61 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 3

(примерно 0,91 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 5 (примерно 1,52 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 6 (примерно 1,83 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 7 (примерно 2,13 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 8 (примерно 2,44 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 9 (примерно 2,74 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 10 (примерно 3,05 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 15 (примерно 4,57 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 20 (примерно 6,10 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 30 (примерно 9,14 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин), от примерно 40 (примерно 12,19 м/мин) до 50 фут/мин (примерно 15,24 м/мин)). Предпочтительно, что материал транспортируют при постоянной скорости, например, для поддержания постоянного облучения материала при его пропускании под пучком электронов (например, под ливнем, полем).

[00192] Описанные вибрационные транспортеры могут включать сита, применяемые для просеивания и сортировки материалов. Портовые отверстия на боку или на дне желобов можно использовать для сортировки, отбора или удаления специфических материалов, например, в зависимости от размера или формы. Некоторые транспортеры имеют противовесы для уменьшения динамических сил, действующих на опорную структуру. Некоторые вибрационные транспортеры выполнены в виде шнековых подъемников, спроектированы таким образом, что могут огибать поверхности и/или спроектированы с возможностью сбрасывания материал с одного транспортера на другой (например, на ступень, каскад или на ряд ступеней или лестницу). Наряду с перемещением материалов транспортеры можно использовать, сами по себе или в сочетании с другим оборудованием или системами, для просеивания, отбора, сортировки, классификации, распределения, сортировки по размеру, технического контроля, извлечения, удаления металлов, замораживания, перемешивания, смешивания, ориентирования, нагревания, тепловой обработки, сушки, обезвоживания, очистки, промывания, выщелачивания, гашения, нанесения покрытий, обеспыливания и/или подачи. Транспортеры также могут содержать покрытия (например, пыленепроницаемые покрытия), затворы с боковой выгрузкой, затворы с выгрузкой через дно, специальные прокладки (например, прокладки, предотвращающие слипание, прокладки из нержавеющей стали, резины, специализированной стали и/или рифленые прокладки), секционные желоба, ванны для гашения, сита, перфорированные плиты, детекторы (например, детекторы металла), высокотемпературные устройства, устройства для

пищевых продуктов, нагреватели, сушилки и/или охладители. Кроме того, желоб может иметь различные формы, например, иметь плоское дно, V-образное дно, содержать в верхней части фланец, иметь изогнутое дно, иметь плоскую форму с выступами в любом направлении, иметь трубчатую форму, форму полутрубы, иметь покрытие или иметь
5 любые комбинации из перечисленных выше форм. В частности, транспортеры могут быть связаны с системами и/или оборудованием для облучения.

[00193] Транспортеры (например, вибрационный транспортер) можно изготовить из коррозионностойких материалов. При изготовлении транспортеров можно использовать конструкционные материалы, которые включают нержавеющую сталь (например,
10 нержавеющую сталь 304, 316, сплавы ХАСТЕЛЛОУ (HASTELLOY®) и сплавы ИНКОНЕЛЬ (INCONEL®)). Например, коррозионностойкие сплавы HASTELLOY® от компании Hynes (Кокомо, Индиана, США), такие как сплав HASTELLOY® В-3®, сплав HASTELLOY® HYBRID-BC1®, сплав HASTELLOY® С-4, сплав HASTELLOY® С-22®,
15 сплав HASTELLOY® С-22HS®, сплав HASTELLOY® С-276, сплав HASTELLOY® С-2000®, сплав HASTELLOY® G-30®, сплав HASTELLOY® G-35®, сплав HASTELLOY® N и сплав HASTELLOY® ULTIMET® (УЛЬТИМЕТ).

[00194] Вибрационные транспортеры могут иметь не прилипающие антиадгезионные покрытия, например, TUFFLON™ (Dupont, Делавэр, США). Вибрационные транспортеры также могут иметь антикоррозионные покрытия. Например,
20 покрытия, которые может поставлять компания Metal Coatings Corp (Хьюстон, Техас, США), и другие покрытия, такие как фторполимерное покрытие, покрытие КСИЛАН (XYLAN®), покрытие из дисульфида молибдена, эпоксидно-фенольное покрытие, покрытие из фосфатов черных металлов, полиуретановое высокоглянцевое верхнее покрытие для эпоксидной смолы, покрытие из неорганического цинка,
25 политетрафторэтилена, покрытие ППС/РИТОН (PPS/Ryton®), фторированное этиленпропиленовое покрытие, покрытие ПВДФ/ДИКОР (PVDF/DYKOR®), ЭСТФЕ/ХАЛАР (ECTFE/HALAR®) и керамическое эпоксидное покрытие. Указанные покрытия могут улучшать устойчивость к технологическим газам (например, озону), химической коррозии, точечной коррозии, истирающей коррозии и окислению.

[00195] В некоторых случаях наряду с системами транспортировки, описанными в настоящем документе, одну или более других систем транспортировки можно заключить в кожух. При применении кожуха, помещенный в кожух транспортер можно также продувать инертным газом для поддержания атмосферы с пониженным уровнем
30 кислорода. Поддержание низких уровней кислорода позволяет избежать образования

озона, который в некоторых случаях является нежелательным вследствие его реакционной способности и токсичной природы. Например, кислород может составлять менее примерно 20% (например, менее примерно 10%, менее примерно 1%, менее примерно 0,1%, менее примерно 0,01% или даже менее примерно 0,001%). Продувку можно осуществить с помощью инертного газа, в том числе, но не ограничиваясь ими, с помощью азота, аргона, гелия или диоксида углерода. Указанные газы могут поступать, например, в результате испарения жидкого источника (например, жидкого азота или гелия), могут быть получены или выделены из воздуха *in situ* или могут поступать из цистерн. Инертный газ можно рециркулировать и любое количество остаточного кислорода можно удалить с помощью катализатора, такого как слой медного катализатора. Согласно альтернативному варианту реализации изобретения для поддержания низких уровней кислорода можно выполнять комбинации продувки, рециркулирования и удаления кислорода.

[00196] Заключенный в кожух транспортер также можно продувать с применением химически активного газа, который может взаимодействовать с биомассой. Такую продувку можно осуществить перед, во время или после процесса облучения. Химически активный газ может представлять собой, но не ограничиваясь ими, закись азота, аммиак, кислород, озон, углеводороды, ароматические соединения, амиды, пероксиды, азиды, галогениды, оксигалогениды, фосфиды, фосфины, арсины, сульфиды, тиолы, бораны и/или гидриды. Химически активный газ можно активировать в кожухе, например, путем облучения (например, с помощью пучка электронов, путем УФ-облучения, микроволнового облучения, нагревания, ИК-облучения) таким образом, чтобы он взаимодействовал с биомассой. Биомассу саму можно активировать, например, путем облучения. Биомассу предпочтительно активируют пучком электронов с получением радикалов, которые затем взаимодействуют с активированным или неактивированным химически активным газом, например, посредством радикального соединения или гашения.

[00197] Продувочные газы, подаваемые в заключенный в кожух транспортер, также можно охладить, например, ниже примерно 25°C, ниже примерно 0°C, ниже примерно -40°C, ниже примерно -80°C, ниже примерно -120°C. Например, указанный газ можно испарить из сжатого газа, такого как жидкий азот, или сублимировать из твердого диоксида углерода. В качестве альтернативного примера, газ можно охладить с помощью охладителя или можно охладить часть или весь транспортер.

ДРУГИЕ ВАРИАНТЫ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[00198] Любой материал, способы или обработанные материалы, описанные в настоящей заявке, можно использовать для получения продуктов и/или промежуточных соединений, таких как композиционные материалы, наполнители, связующие вещества, полимерные добавки, адсорбенты и агенты контролируемого высвобождения. Указанные способы могут включать уплотнение, например, путем воздействия на материалы давлением и теплом. Например, композиционные материалы можно получить путем объединения волокнистых материалов со смолой или полимером. Например, смолу, которую можно сшить под действием облучения, например, термопластичную смолу, можно объединить с волокнистым материалом для получения комбинации волокнистый материал/сшиваемая смола. Такие материалы можно, например, использовать в качестве строительных материалов, защитных покрытий, контейнеров и других конструкционных материалов (например, формованных и/или экструдированных продуктов). Поглощающие материалы могут быть, например, в форме гранул, хлопьев, волокон и/или листов. Адсорбенты можно использовать, например, в качестве подстилки для домашних животных, упаковочного материала или в системах контроля загрязнения окружающей среды. Матрицы для контролируемого высвобождения также могут быть в форме, например, гранул, хлопьев, волокон и/или листов. Матрицы для контролируемого высвобождения можно, например, использовать для высвобождения лекарственных средств, биоцидов, душистых веществ. Например, композиционные материалы, поглощающие материалы и агенты для контролируемого высвобождения и их применение описаны в международной заявке PCT/US2006/010648, поданной 23 марта 2006 года, и в патенте US8074910, поданном 22 ноября 2011 года, полное описание которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

[00199] В некоторых случаях материал биомассы обрабатывают на первом уровне для уменьшения сопротивляемости обработке, например, с применением ускоряемых электронов, для селективного высвобождения одного или более сахаров (например, ксилозы). Затем биомассу можно обработать до второго уровня для высвобождения одного или более других сахаров (например, глюкозы). В некоторых случаях между обработками биомассу можно высушить. Способы обработки могут включать применение химических и биохимических способов обработки для высвобождения сахаров. Например, материал биомассы можно обработать до уровня менее примерно 20 Мрад (например, менее примерно 15 Мрад, менее примерно 10 Мрад, менее примерно 5 Мрад, менее примерно 2 Мрад) и затем обработать раствором серной кислоты, содержащей менее 10% серной кислоты (например, менее примерно 9%, менее примерно 8%, менее

примерно 7%, менее примерно 6%, менее примерно 5%, менее примерно 4%, менее примерно 3%, менее примерно 2%, менее примерно 1%, менее примерно 0,75%, менее примерно 0,50 %, менее примерно 0,25%) для высвобождения ксилозы. Ксилозу, например, которая высвобождается в раствор, можно отделить от твердой фазы и, возможно, твердой фазы, промытой растворителем/раствором (например, водой и/или подкисленной водой). В некоторых случаях твердое вещество можно высушить, например, на воздухе и/или в вакууме, возможно, при нагревании (например, при температуре ниже примерно 150°C, ниже примерно 120°C) до обеспечения содержания воды ниже примерно 25 % масс. (ниже примерно 20 % масс., ниже примерно 15 % масс., ниже примерно 10 % масс., ниже примерно 5 % масс.). Затем твердое вещество можно обработать при уровне менее примерно 30 Мрад (например, менее примерно 25 Мрад, менее примерно 20 Мрад, менее примерно 15 Мрад, менее примерно 10 Мрад, менее примерно 5 Мрад, менее примерно 1 Мрад или даже совсем без обработки) и затем обработать ферментом (например, целлюлазой) для высвобождения глюкозы. Глюкозу (например, глюкозу в растворе) можно отделить от оставшейся твердой фазы. Затем твердое вещество можно дополнительно обработать, например, использовать для получения энергии/или других продуктов (например, продуктов, полученных из лигнина).

ПРИМЕРЫ

[00200] Концентрации были определены с помощью ВЭЖХ в водных разбавленных и отфильтрованных растворах с применением подходящих стандартов. Если не указано иное, реагенты были получены в компаниях Sigma/Aldrich, Сент-Луис, Миссури, Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс или от равноценной фирмы-поставщика реагентов.

Осахаривание

[00201] При осаживании использовали цилиндрический бак с диаметром 32 дюйма (примерно 81 см), высотой 64 дюйма (примерно 163 см), оснащенный выпуклыми днищами согласно ASME (верхним и нижним). Бак также был оборудован лопастью шириной 16 дюймов (примерно 41 см) с гидрокрыльями для перемешивания. Нагревание обеспечивали за счет пропускания горячей воды через рубашку в виде полутрубы, окружающую бак.

[00202] Бак загружали 200 кг воды, 80 кг биомассы и 18 кг фермента целлулаза Duet™, который можно приобрести в компании Genencor, Пало-Альто, и Калифорния. Биомасса представляла собой сердцевину кукурузного початка, которая была измельчена с помощью молотка и просеяна через сито размером от 10 до 40 меш. Биомассу облучали пучком электронов до получения суммарной дозы 35 Мрад. pH смеси устанавливали и

поддерживали автоматически на протяжении всего процесса осахаривания на уровне 4,8, используя $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Указанную комбинацию нагревали до 53 °С, перемешивали со скоростью 180 об/мин в течение примерно 24 часов, после чего осахаривание считалось завершенным.

- 5 [00203] Часть указанного материала просеивали через сито размером 20 меш и полученный раствор хранили в бутылки с объемом 8 галлонов (примерно 30 л) при 4 °С.

Ферментация глюкозы с получением этанола

- 10 [00204] Примерно 400 мл осахаренного материала декантировали в 1 л биореактор New Brunswick BioFlow 115. Перед инокуляцией указанный материал аэрировали и нагревали до 30 °С. Скорость перемешивания устанавливали на уровне 50 об/мин. рН согласно измерениям составлял 5,2, что является приемлемым для ферментации, поэтому его значение не регулировали. Прекращали аэрацию и содержание биореактора инокулировали с применением 5 мг сухих дрожжей Thermosacc (Lallemand, Inc., Мемфис, Теннесси). Ферментацию оставляли протекать в течение примерно 24 часов.

- 15 [00205] После ферментации концентрация глюкозы была ниже предела обнаружения, концентрация этанола составляла примерно 25 г/л и концентрация ксилозы составляла 30 г/л.

Получение кубовых остатков

- 20 [00206] Кубовые остатки получали путем дистилляции этанола из ферментированного материала, как описано выше. Кроме того, твердые вещества удаляли посредством центрифугирования. Конечное количество растворенных твердых веществ составляло от 5 до 10 % масс. В суспендированном твердом веществе также присутствовали мелкие частицы. После дистилляции концентрация ксилозы составляла примерно 40 г/л. Указанные остатки обозначали как кубовые остатки Серия А. Подобным образом
25 полученную партию обозначали как Серия R.

Ферментация ксилозы с получением масляной кислоты:

Эксперимент (А) с кубовыми остатками

- 30 [00207] В данном эксперименте использовали семь 1 л биореакторов New Brunswick BioFlow 115. Все семь реакторы были вначале заполнены 200 мл 3× концентрата в среде P2 (описано ниже) и 72 г ксилозы (компания Danisco, Копенгаген, Делавэр). Два из реакторов (BR2 и BR4) загружали 120 мл кубового остатка, полученного, как описано выше (Серия А). Два реактора (BR6 и BR8) загружали 240 мл кубового остатка (Серия А). Два реактора (BR18 и BR20) загружали 360 мл кубового остатка (Серия А). Один из реакторов (BR22) загружали 240 мл кубового остатка (Серия R). Все биореакторы

доводили до общего объема 600 мл деионизированной водой. Например, BR2 содержал 200 мл среды P2, 120 мл кубовых остатков серии А, ~72 граммов ксилозы и деионизированную воду для доведения объема до 600 мл. Концентрация ксилозы составляла 72 грамма плюс ~ 4,8 г от кубовых остатков с получением концентрации примерно 128 г/л. Указанные реакторы барботировали газообразным N₂ и инокулировали с помощью 7% (45 мл) *C.tyrobutyricum* (ATCC 25755). Посев выращивали на протяжении ночи при 37 ° С в 300 мл обогащенной среды для клостридий из 1 мл замороженных штаммов. Из биореакторов периодически отбирали пробы и передавали на ГХ и ВЭЖХ анализ. Значение рН при ферментации поддерживали выше 6,0, используя 3,7 N гидроксид аммония. В таблице 1 приведены данные, собранные при проведении указанных экспериментов.

[00208] Среду на основе P2 получали, как описано в патенте США 6358717, но в виде 3-кратного концентрата (3×), то есть для приготовления растворов использовали только 1/3 воды. Среду P2 приготавливали следующим образом. Указанная среда состояла из следующих по отдельности приготовленных растворов (в граммах на 100 мл дистиллированной воды, если не указано другое): 790 мл дистиллированной воды (раствор I), 0,5 г K₂HPO₄, 0,5 г KH₂PO₄, 2,2 г CH₃COONH₄ (раствор II), 2,0 г MgSO₄·7H₂O, 0,1 г MnSO₄·H₂O, 0,1 г NaCl, 0,1 г FeSO₄·7H₂O (раствор III) и 100 мг п-аминобензойной кислоты, 100 мг тиамин, 1 мг биотина (раствор IV). Растворы I и II стерилизовали посредством фильтрации и затем смешивали с получением буферного раствора. Растворы III и IV были стерилизованы посредством фильтрации. Порции (10 и 1 мл) растворов III и IV, соответственно, добавляли в асептических условиях к буферному раствору. Конечное значение рН среды P2 составляло 6,6.

Таблица 1

Проба	Время (час)	Кубовый остаток	Масляная кислота (г/л)	Ксилоза (г/л)
A-BR2	17	20% Серия А	8,5	95,1
A-BR4	17	20% Серия А	9,7	93,4
A-BR6	17	40% Серия А	7,9	90,4
A-BR8	17	40% Серия А	4,9	106,4
A-BR18	17	60% Серия А	4,8	94,8
A-BR20	17	60% Серия А	5,5	94,6
A-BR22	17	60% Сери R	7,8	115,4

A-BR2	24	20% Серия А	15,6	81,4
A-BR4	24	20% Серия А	16,3	79,1
A-BR6	24	40% Серия А	16,3	78,9
A-BR8	24	40% Серия А	8	91,5
A-BR18	24	60% Серия А	9,5	83,8
A-BR20	24	60% Серия А	11,2	81,9
A-BR22	24	60% Сери R	12,7	102
A-BR2	41	20% Серия А	29,6	40,4
A-BR4	41	20% Серия А	30,8	35,1
A-BR6	41	40% Серия А	31,3	44,4
A-BR8	41	40% Серия А	20,9	55,8
A-BR18	41	60% Серия А	27	54,5
A-BR20	41	60% Серия А	27,6	52,2
A-BR22	41	60% Сери R	28,7	60,9
A-BR2	48	20% Серия А	34	28,5
A-BR4	48	20% Серия А	36	22,4
A-BR6	48	40% Серия А	34,7	35,7
A-BR8	48	40% Серия А	27,5	44,8
A-BR18	48	60% Серия А	32,7	46,9
A-BR20	48	60% Серия А	33,2	44,6
A-BR22	48	60% Сери R	30,8	48,7
A-BR2	66	20% Серия А	48	5,6
A-BR4	66	20% Серия А	48,1	0,5
A-BR6	66	40% Серия А	39,1	19,1
A-BR8	66	40% Серия А	36,4	23,1
A-BR18	66	60% Серия А	38,1	28,7
A-BR20	66	60% Серия А	36,1	27,7
A-BR22	66	60% Сери R	38,1	25,2
A-BR2	72	20% Серия А	43,5	1,8
A-BR4	72	20% Серия А	42,8	NF
A-BR6	72	40% Серия А	41,3	14,9
A-BR8	72	40% Серия А	41	16,4

A-BR18	72	60% Серия А	39,3	23,6
A-BR20	72	60% Серия А	39	23,1
A-BR22	72	60% Сери R	48,9	18,2
A-BR2	138	20% Серия А	47,4	NF
A-BR4	138	20% Серия А	43,2	NF
A-BR6	138	40% Серия А	49	2,1
A-BR8	138	40% Серия А	46,1	0,5
A-BR18	138	60% Серия А	48,4	3
A-BR20	138	60% Серия А	47,5	3,9
A-BR22	138	60% Сери R	47,9	0,7
NF: не обнаружено, ниже предела обнаружения				

Эксперимент (В) с кубовыми остатками

[00209] В этом эксперименте использовали шесть биореакторов. В случае 600 мл загрузки реактора два реактора (В-BR2 и В-BR4) заполняли 72 г ксилозы, 5 ppm FeSO₄×7H₂O и 6 г/л дрожжевого экстракта Fluka brand и деионизированной водой, добавляемой для доведения объема до 600 мл. Два других реактора (В-BR6 и В-BR8) заполняли 72 г ксилозы, 5 ppm FeSO₄×7H₂O, 240 мл 40% кубового остатка и деионизированной водой, добавляемой для доведения объема до 600 мл. Один из реакторов (В-BR 18) заполняли 72 г ксилозы, 200 мл модифицированной среды P2, дополненной 240 мл кубового остатка, и деионизированной водой, добавляемой для доведения объема до 600 мл. Другой реактор (В-BR20) заполняли 72 г ксилозы, 200 мл модифицированного среды P2, дополненной (как описано выше, но не как 3× концентрат) 60 г/л дрожжевого экстракта, и деионизированной водой, добавляемой для доведения объема до 600 мл. Все шесть реакторов барботировали газообразным N₂ и затем инокулировали с помощью 5% (30 мл) *C. tyrobutyricum* (ATCC 25755). Указанные данные приведены в таблице 2.

[00210] Посев выращивали на протяжении ночи в модифицированной обогащенной среде для клостридий, содержащей на литр 10 г пептона, 10 г мясного экстракта, 5 г NaCl, 5 г/л цистеина, 3 г ацетата натрия, 5 г безводного агара и 5 г ксилозы. Среду приготавливали в 900 мл деионизированной воды без ксилозы; 270 мл аликвоты отбирали в 500 мл флаконы. Флаконы барботировали, автоклавировали и в каждый флакон впрыскивали 30 мл 50 г/л ксилозы через 22-микронный фильтр. Перед инъекцией раствор

ксилозы барботировали газообразным N₂. На 300 мл флакон использовали 1 мл замороженного штамма.

[00211] рН ферментации поддерживали выше 6,0, используя 3,7N NH₄OH. Периодически отбирали пробы и анализировали с помощью ГХ и ВЭЖХ.

5 Таблица 2

Проба	Время (час)	Среда	Масляная кислота (г/л)	Ксилоза (г/л)
B-BR2	17	6 г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	NF	94
B-BR4	17	6 г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	NF	95,4
B-BR6	17	40% DB + 5мг/л FeSO ₄	NF	117,8
B-BR8	17	40% DB+ 5мг/л FeSO ₄	NF	119,2
B-BR18	17	P2 + 40% DB	0,3	104,4
B-BR20	17	P2 + 60г/л YE	NF	98,2
B-BR2	24	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	0,8	84,4
B-BR4	24	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	1,2	83,1
B-BR6	24	40% DB + 5мг/л FeSO ₄	0,8	113,2
B-BR8	24	40% DB+ 5мг/л FeSO ₄	0,7	113
B-BR18	24	P2 + 40% DB	0,9	101
B-BR20	24	P2 + 60г/л YE	1,7	99
B-BR2	41	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	5,5	51,9
B-BR4	41	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	9,3	48,5
B-BR6	41	40% DB + 5мг/л FeSO ₄	14,8	88
B-BR8	41	40% DB+ 5мг/л FeSO ₄	14	91,4
B-BR18	41	P2 + 40% DB	7,9	73,7
B-BR20	41	P2 + 60г/л YE	32,5	3,8
B-BR2	48	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	7,1	44,1
B-BR4	48	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	11	41,9
B-BR6	48	40% DB + 5мг/л FeSO ₄	18,8	77,3
B-BR8	48	40% DB+ 5мг/л FeSO ₄	19,2	81,9
B-BR18	48	P2 + 40% DB	16,8	66,2
B-BR20	48	P2 + 60г/л YE	37,1	NF
B-BR2	66	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	9,5	31,5
B-BR4	66	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	15,2	30,1

B-BR6	66	40% DB + 5мг/л FeSO ₄	27,4	53,6
B-BR8	66	40% DB+ 5мг/л FeSO ₄	25,2	61
B-BR18	66	P2 + 40% DB	28,7	43,9
B-BR20	66	P2 + 60г/л YE	41,3	NF
B-BR2	72	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	9,5	29
B-BR4	72	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	17,8	27,8
B-BR6	72	40% DB + 5мг/л FeSO ₄	27,6	47,8
B-BR8	72	40% DB+ 5мг/л FeSO ₄	26,7	52,4
B-BR18	72	P2 + 40% DB	30,6	36,5
B-BR20	72	P2 + 60г/л YE	36,2	NF
B-BR2	137	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	9,8	19,4
B-BR4	137	6г/л YE + 5мг/л FeSO ₄	20,6	16,6
B-BR6	137	40% DB + 5мг/л FeSO ₄	41,9	24,1
B-BR8	137	40% DB+ 5мг/л FeSO ₄	42,6	16,6
B-BR18	137	P2 + 40% DB	40,2	4,3
B-BR20	137	P2 + 60г/л YE	36,3	NF
NF: не обнаружено, ниже предела обнаружения				
YE: дрожжевой экстракт				
DB: кубовый остаток				
P2: модифицированная среда P2				

Отделение бутирата с помощью кислой смолы

[00212] Смолу Amberlite™ IRA 400 (500 г) промывали водой (2 × 500 мл) в 5 л круглодонной колбе. Перед добавлением ферментативного бульона во влажную смолу избыток воды осторожно удаляли пипеткой. Добавляли ферментативный бульон (2 л), содержащий 44,7 г/л масляной кислоты, и полученную смесь перемешивали с применением магнитной мешалки в течение 1,5 часа. Отбирали маленькую аналитическую пробу и обнаруживали с помощью ГХ анализа равновесного пара, что указанная проба содержит 32,5 г/л масляной кислоты (потеря 27 %). Полученный результат указывал, что 24,5 г масляной кислоты адсорбировалось на смоле.

[00213] Надосадочный слой раствора сливали и влажную смолу загружали в стеклянную колонку с проволочным ситом на дне для предотвращения закупорки. Ферментативный бульон отмывали от смолы потоком воды (2 л) до тех пор, пока элюент

не становился прозрачным. Затем смолу переносили в 2 л круглодонную колбу, содержащую якорь магнитной мешалки, и далее обрабатывали 100 мл 1 N HCl с последующей обработкой 8 мл 6 N HCl. Полученную смесь перемешивали в течение 5 минут, при этом pH оказался равен 2,5, затем указанную смесь подвергали дистилляции.

5 В общей сложности пять циклов дистилляции из колбы в колбу позволило получить от 150 до 250 мл фракций. В промежутке между дистилляциями к смоле добавляли еще воды и 1 N HCl. Фракции подщелачивали с помощью 20 % водного NaOH и концентрировали посредством вращательного испарения. Сушка в вакууме при 120 ° C на протяжении ночи позволила получить 16,23 г объединенного неочищенного твердого вещества или 14,13 г
10 бутирата натрия в пробе. Для пяти циклов дистилляции это соответствовало эффективности извлечения 57,7 %. Дополнительные циклы дистилляции позволяют обеспечить более высокую степень извлечения.

Отделение бутирата с применением основной смолы

[00214] К 400 мл содержащего масляную кислоту ферментативного бульона (44,58
15 г/л) в 1 л круглодонной колбе добавляли 100 мл влажной смолы Amberlite™ IRN 150 (щелочной компонент). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов и затем оставляли отстаиваться в течение 10 минут. Отбирали маленькую аналитическую пробу (1/2 мл) и помещали в склянку. С помощью ГХ анализа равновесного пара было обнаружено, что указанная проба содержит 24,29 г/л масляной
20 кислоты (снижение 54,49 %). Полученный результат указывал, что 9,72 г масляной кислоты адсорбировалось на смоле.

[00215] Надосадочный слой раствора сливали и оставшийся бульон удаляли с помощью 50 мл пипетки. Смолу промывали водой (8 × 25 мл) и затем обрабатывали 10 % раствором H₂SO₄ в EtOH (50 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной
25 температуре в течение 5 минут и затем этанольный раствор удаляли пипеткой. Далее смолу промывали EtOH (10 × 25 мл), с последующим промыванием водой (10 × 25 мл). Промывочные растворы EtOH объединяли и подщелачивали с помощью 20 % NaOH (pH 11) и затем концентрировали посредством вращательного испарения. Водные промывочные растворы обрабатывали аналогичным образом и обе твердые фракции
30 дополнительно высушивали в вакууме при 120 ° C с получением 6,74 г (72,57 % бутирата натрия согласно ЖХ анализу) из этанола и 1,90 г (80,44 % бутирата натрия согласно ЖХ анализу) из воды. Суммарная степень извлечения из смолы составляла 66,1 %.

Преобразование бутирата в этилбутират

[00216] Неочищенную смесь твердых веществ, содержащую в общей сложности 8,9 г бутирата натрия, обрабатывали с помощью 50 мл этанола в 250 мл круглодонной колбе и полученную смесь охлаждали в водяной бане и медленно обрабатывали концентрированной серной кислотой (16 г) при перемешивании с помощью якоря магнитной мешалки. Круглодонную колбу оборудовали обратным холодильником и реакционную смесь кипятили в течение 4 часов в атмосфере N₂. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливали в делительную воронку, содержащую 150 мл водного раствора Na₂HPO₄ (40 г). Конечное значение pH раствора после перемешивания составляло 7. Верхнюю фазу отделяли и фильтровали через стекловату для удаления осадка с получением 4,5 мл этилбутирата. Указанную пробу объединяли с другими подобными пробами с получением примерно 29 г неочищенной жидкости, которую дистиллировали с получением 23,6 г (чистота 88 % согласно ЖХ анализу) этилбутирата. Примеси представляли собой, главным образом, этанол (9,2 %) и этилацетат (2 %).

15 Гидрогенолиз этилбутирата

[00217] Этилбутират (20,8 г, 0,176 моль) в 225 мл сухого этанола добавляли к 0,5 % Re на оксиде алюминия (8,1 г, восстановленный) в 1 л автоклаве из нержавеющей стали. После продувки N₂ и вакуумирования, полученную смесь наполняли H₂ с давлением 116 psi (примерно 800 кПа) и затем перемешивали со скоростью 600 об/мин и нагревали при 270 °C в течение в общей сложности 25,5 часов на протяжении 4 дней. Каждое утро давление в автоклаве сбрасывали до комнатной температуры и затем добавляли еще H₂ (от 108 до 112 psi) (от примерно 744 до примерно 772 кПа). Для гидрирования использовали давление в диапазоне от 1400 до 1500 psi (от примерно 9650 до примерно 10340 кПа). Газохроматографический анализ равновесного пара свидетельствовал о более чем 65 % молярном преобразовании этилбутирата при более чем 90 % селективности в отношении н-бутанола.

[00218] Отличные от тех, что приведены в примерах в настоящей заявке, или если явно не указано специально, все численные диапазоны, количества, величины и проценты, такие как те, которые выражают количества материалов, элементарные составы, время и температуры реакции, соотношения количеств и другие параметры, в следующей части описания изобретения и прилагаемой формуле изобретения следует понимать, как если бы им предшествовало слово «примерно», даже если термин «примерно» может в явной форме не стоять рядом с указанной величиной, количеством или диапазоном. Соответственно, если не указано иное, численные параметры,

приведенные в следующем описании изобретения и прилагаемой формуле изобретения, являются приближенными значениями, которые могут меняться в зависимости от требуемых искомым свойств, которые предполагают обеспечить с помощью настоящего изобретения. По меньшей мере и не в качестве попытки ограничить применение

5 доктрины эквивалентов объемом формулы изобретения, каждый численный параметр должен по меньшей мере рассматриваться в свете количества приведенных значащих цифр и с применением обычных методов округления.

[00219] Несмотря на то, что численные диапазоны и параметры, определяющие широкий объем изобретения, являются приближениями величинами, численные значения,

10 приведенные в конкретных примерах, указаны как можно точнее. Однако любое численное значение по природе содержит ошибку, обязательно возникающую в результате стандартного отклонения, обнаруживаемого в лежащих в ее основе соответствующих экспериментальных измерениях. Кроме того, когда в настоящей заявке приводят численные диапазоны, указанные диапазоны включают конечные точки

15 приведенных диапазонов (т.е., конечные точки можно использовать). При применении в настоящей заявке процентного содержания по массе, численные величины приведены относительно суммарной массы.

[00220] Кроме того, следует понимать, что любой численный диапазон, приведенный в настоящем документе, предполагает включение всех входящих в него поддиапазонов.

20 Например, подразумевают, что диапазон «от 1 до 10» включает все поддиапазоны между (и в том числе) приведенным минимальным значением 1 и приведенным максимальным значением 10, то есть, включает минимальное значение равное 1 или больше 1 и максимальное значение равное 10 или меньше 10. Подразумевают, что термин «один» и существительные в единственном числе, применяемые в настоящей заявке, включают «по

25 меньшей мере один» или «один или более», если не указано иное.

[00221] Любой патент, публикация или другой описанный материал, в целом или частично, который, как указано, включен в настоящую заявку посредством ссылки, включен в настоящий документ только в той степени, в какой включенный материал не противоречит существующим определениям, утверждениям или другому раскрывающему

30 сущность изобретения материалу, описанному в настоящей заявке. По существу и в необходимой степени описание, ясно изложенное в настоящей заявке, заменяет любой противоречащий материал, включенный в настоящий документ посредством ссылки. Любой материал или его часть, который, как указано, включен в настоящий документ посредством ссылки, но который противоречит существующим определениям,

утверждениям или другому раскрывающему сущность изобретения материалу, описанному в настоящем документе, будет включен только в той степени, которая не вызывает противоречия между указанным включенным материалом и существующим материалом, раскрывающим сущность изобретения.

- 5 [00222] Несмотря на то, что настоящее изобретение было подробно показано и описано со ссылками на предпочтительные варианты его реализации, специалистам в данной области техники будет понятно, что возможны различные изменения в форме и деталях без отступления от сущности и объема настоящего изобретения, определяемых прилагаемой формулой изобретения.

НОВАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения продукта, включающий:
осахаривание лигноцеллюлозного материала с получением композиции сахаров
5 осахаренной биомассы, содержащей ксилозу и глюкозу;
ферментацию глюкозы с получением ферментированной композиции сахаров,
содержащей по существу ксилозу;
ферментацию ксилозы с получением продукта;
превращение продукта в сложный эфир; и
10 получение спирта путем пропускания указанного сложного эфира над первым катализатором в присутствии водорода.
2. Способ по п. 1, который дополнительно включает пропускание указанного сложного эфира над вторым катализатором.
3. Способ по п. 2, в котором первый и второй катализаторы представляют собой разные катализаторы.
4. Способ по п. 2, в котором первый и второй катализаторы представляют собой один и то же катализатор.
5. Способ по любому из п.п. 2-4, который дополнительно включает применение водорода под первым давлением при пропускании сложного эфира над первым катализатором и применение водорода под вторым давлением при пропускании сложного эфира над вторым катализатором, при этом первое давление выше второго давления по меньшей мере на 10 psi.
6. Способ по любому из п.п. 2-5, который дополнительно включает нагревание первого катализатора до первой температуры при пропускании сложного эфира над первым катализатором и нагревание второго катализатора до второй температуры при пропускании сложного эфира над вторым катализатором, при этом указанная первая температура выше второй температуры по меньшей мере на 10°C.

7. Способ по любому из п.п. 2-6, в котором первый и второй катализаторы, каждый, содержат металл, выбранный из группы, состоящей из Pt, Pd, Re, Os, Ru, Rb, Ni, Co, Mo, W, Zn, Cr, Cu, оксидов перечисленных металлов и их комбинаций.

8. Способ по любому из п.п. 2-7, который дополнительно включает применение водорода под давлением от примерно 5 до 100 атм при пропускании водорода над первым и/или вторым катализатором.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, в котором продукт ферментации содержит карбоновую кислоту.

10. Способ по п. 9, в котором карбоновая кислота содержит от 1 до 20 атомов углерода и от 1 до 5 карбоксильных групп.

11. Способ по п. 9 или п. 10, в котором карбоновая кислота представляет собой масляную кислоту.

12. Способ по любому из п.п. 1-8, в котором продукт ферментации содержит спирт.

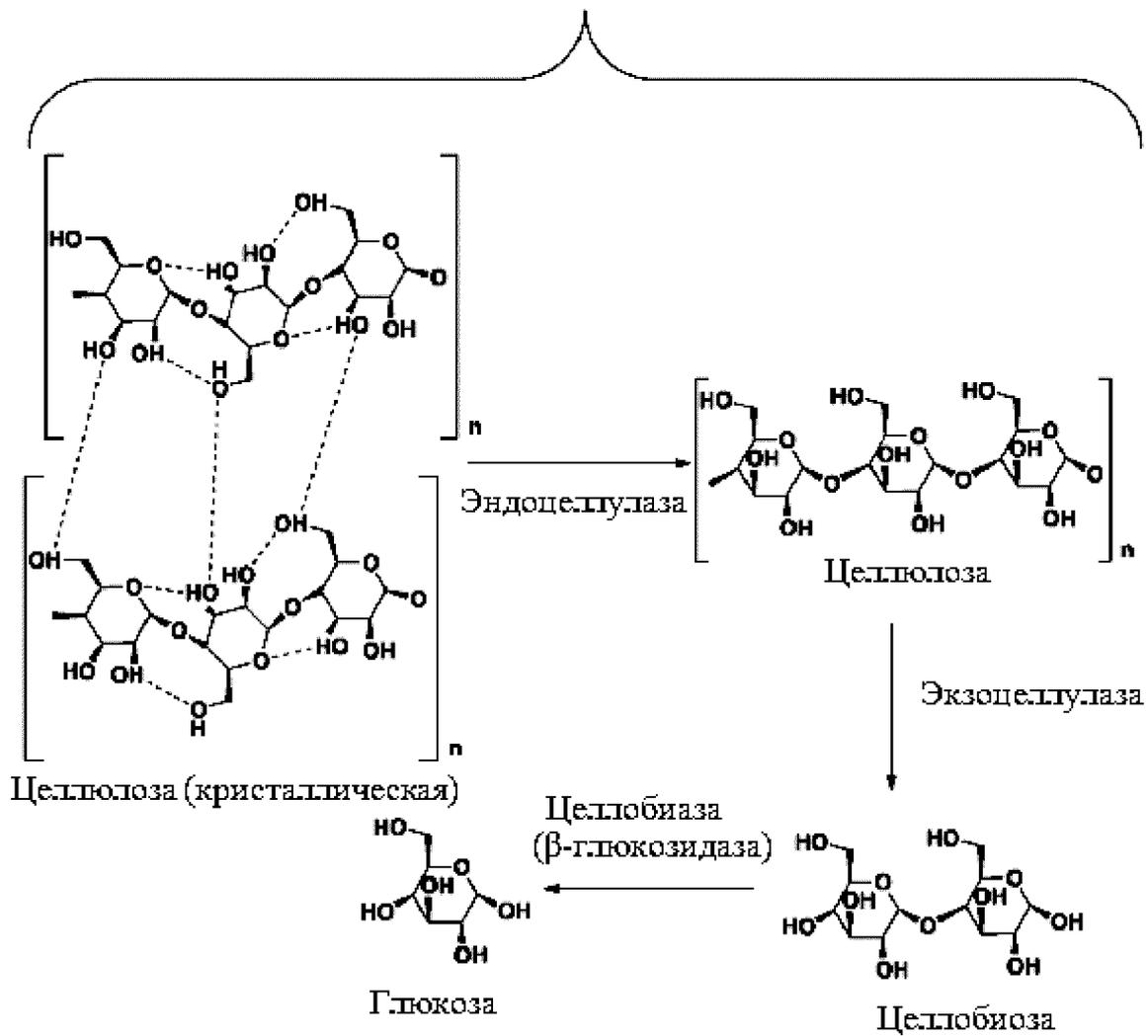
13. Способ по любому из п.п. 1-12, в котором сложный эфир выбран из группы, состоящей из этилбутирата, бутилбутирата, гексилбутирата и октилбутирата.

14. Способ по любому из п.п. 1-13, который дополнительно включает обработку лигноцеллюлозного материала путем облучения пучком электронов для уменьшения сопротивляемости лигноцеллюлозного материала обработке.

15. Способ по п. 14, в котором доза облучения составляет от 10 до 200 Мрад.

16. Способ по любому из п.п. 1-15, в котором композиция сахаров осажаренной биомассы получается путем осажаривания лигноцеллюлозного материала с помощью одного или более ферментов, одной или более кислот или их комбинаций.

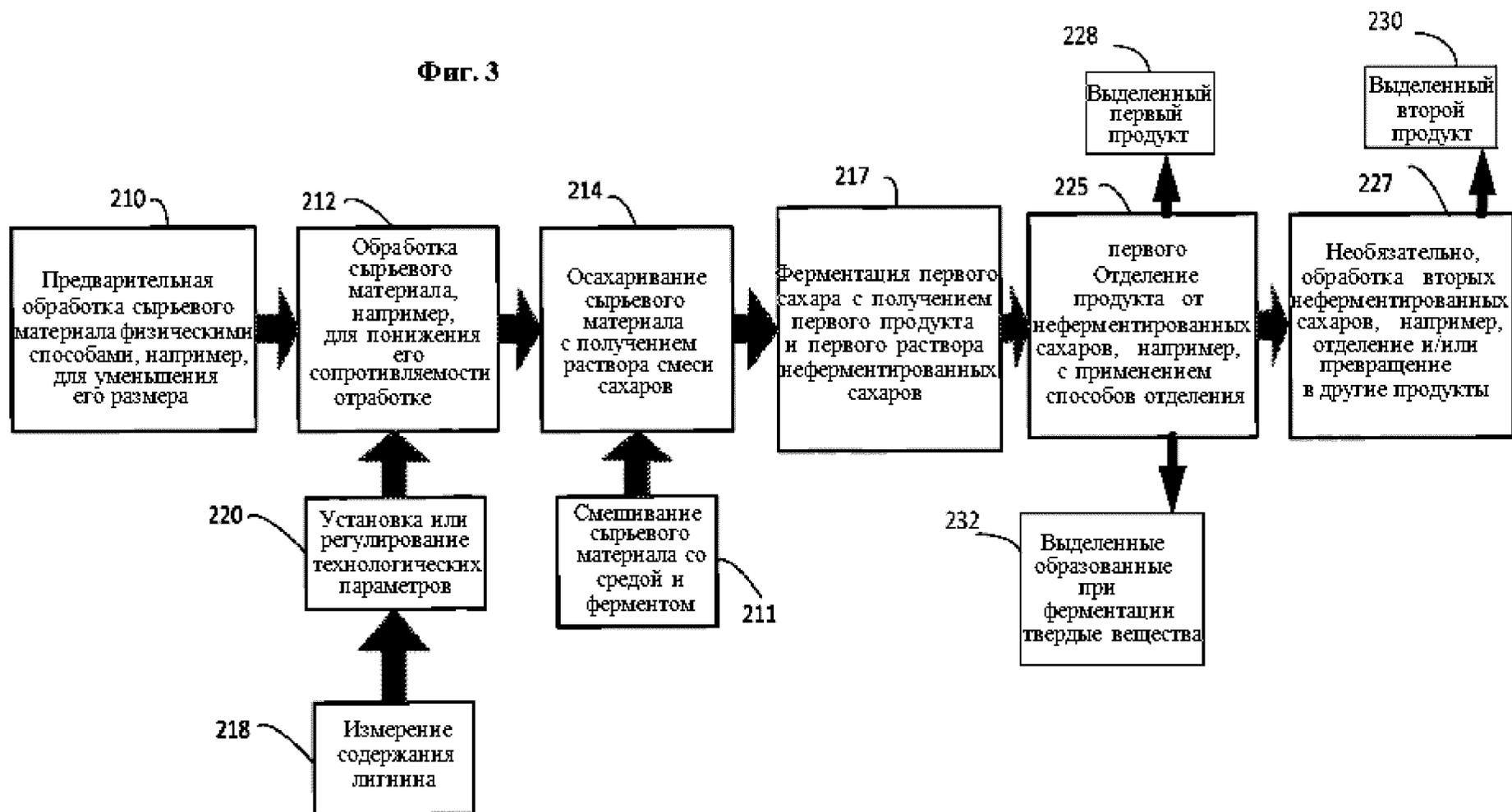
Фиг. 1



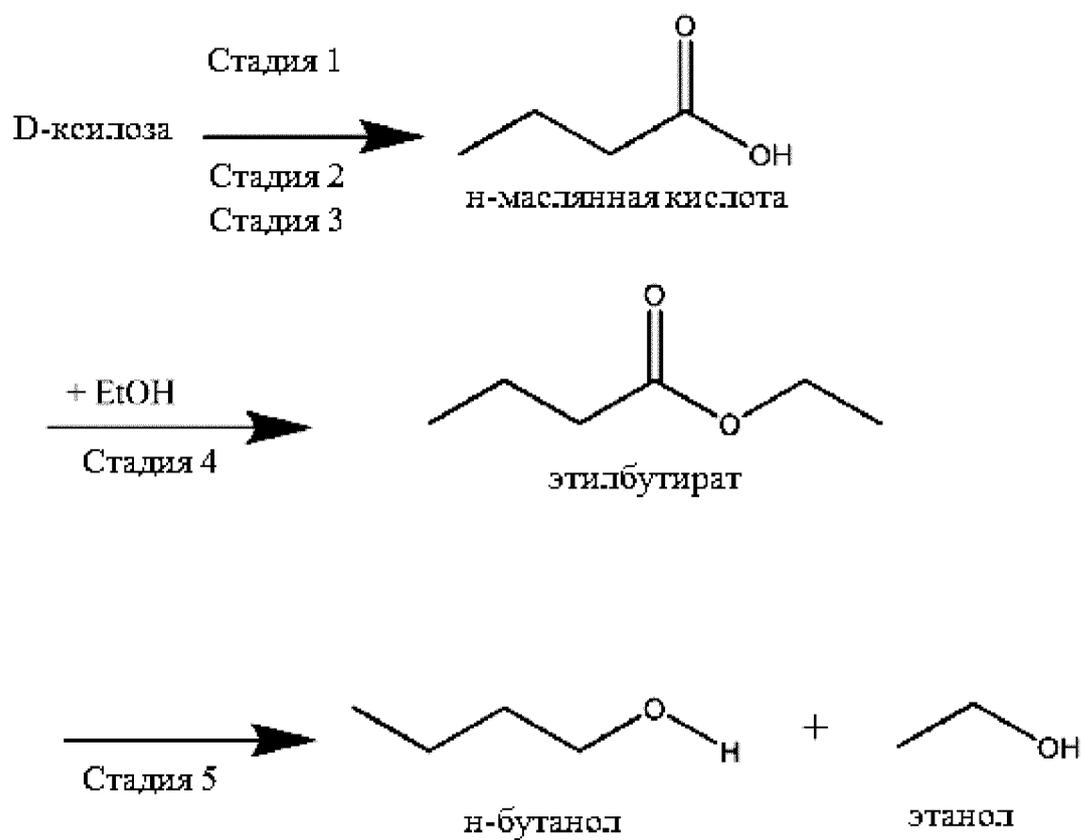
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2014/021796
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC(8) - C12P 7/52 (2014.01)
 USPC - 435/141
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC(8) - C07C 29/136, 31/08; C10J 1/00, 3/00; C10L 3/10; C12P 7/00, 7/02, 7/04, 7/06, 7/16, 7/40, 7/42, 7/46, 7/52, 7/54, 7/56, 7/62 (2014.01)
 USPC - 435/135, 136, 139, 140, 141, 145, 146, 155, 157, 160

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 CPC - C10J 2300/1612, 2300/1665, 2300/1681; C13K 1/02, 1/06; C12P 7/04, 7/065, 7/54, 7/56; Y02E 50/17 (2014.02)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 PatBase, Google Patents, PubMed

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	US 2011/0287498 A1 (MEDOFF et al) 24 November 2011 (24.11.2011) entire document	1-10, 24 ----- 21, 23
X — Y	WO 2012/006438 A2 (WARNER et al) 12 January 2012 (12.01.2012) entire document	11-20, 22 ----- 21, 23
A	US 2008/0248540 A1 (YANG) 09 October 2008 (09.10.2008) entire document	1-24
A	US 2012/0322117 A1 (ANTON et al) 20 December 2012 (20.12.2012) entire document	1-24
P, X	US 2013/0158302 A1 (DUFF et al) 20 June 2013 (20.06.2013) entire document	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 May 2014	Date of mailing of the international search report 21 MAY 2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774
---	---