

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034754**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.17

(21) Номер заявки
201600055

(22) Дата подачи заявки
2010.02.11

(51) Int. Cl. **C08B 1/00** (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)
C12P 7/40 (2006.01)
D21B 1/00 (2006.01)
H01J 37/317 (2006.01)

(54) ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ

(31) 61/151,724

(32) 2009.02.11

(33) US

(43) 2016.04.29

(62) 201171040; 2010.02.11

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

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

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

(56) WO-A2-2008/073186
MOHAMMAD J. Taherzadeh et al.
Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve
Ethanol and Biogas Production: A Review. Int. J. Mol.
Sci 2008, 9, 1621-1651, с. 1626, 1630
RU-C1-2095415

(57) Изобретение относится к исходным материалам, получаемым из биомассы (например, растительной биомассы, животной биомассы и биомассы городских отходов), которые перерабатывают для получения полезных продуктов, таких как топливо. Например, описаны системы, которые могут использовать исходные материалы, такие как целлюлозные и/или лигноцеллюлозные материалы и/или крахмалистые материалы, для получения продукта или промежуточного продукта, например энергии, продукта питания, топлива или материала.

034754**B1****034754****B1**

По данной заявке испрашивается приоритет предварительной заявки США № 1/151724, которая подана 11 февраля 2009 г. Таким образом, полное раскрытие этой предварительной заявки включено в настоящий документ в качестве ссылки.

Предпосылки

Различные углеводы, такие как целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы, например, в волокнистой форме, получают, перерабатывают и используют в больших количествах во многих областях. Часто такие материалы используют однократно, а затем выбрасывают в виде мусора или просто считают отработанными материалами, например, сточные воды, багасса, древесные опилки и грубые корма.

Различные целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы, их использование и применение описаны в патентах США №№ 7307108, 7074918, 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 и 5952105; и в различных патентных заявках, включая "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES", PCT/US2006/010648, которая подана 23 марта 2006 г., и публикацию патентной заявки США № 2007/0045456 "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES".

Краткое изложение

В целом данное изобретение относится к процессам производства промежуточного продукта или продукта, например, энергии, топлива, такого как этанол, продукта питания или материала из множества различных углеродсодержащих исходных материалов и/или из исходного материала, обладающего переменным составом. Углеродсодержащий исходный материал может включать, например, углеводсодержащие материалы (например, крахмалистые материалы и/или целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы), и в некоторых случаях может представлять собой отработанный материал, обладающий непредсказуемым или переменным составом.

Процессы, описанные в настоящем документе, по отдельности или в комбинации/меняют молекулярную структуру и/или уровень неподатливости исходного материала(ов), что позволяет получать желаемый продукт из исходного материала экономически обоснованным образом. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что величина изменения в структуре и/или уровне неподатливости исходного материала, необходимая для получения продукта, меняется в виде функции от содержания лигнина в исходном материале. Например, необходимое изменение неподатливости может быть прямо пропорционально содержанию лигнина. Таким образом, способы, описанные в настоящем документе, включают корректировку типа процесса или одного или нескольких параметров процесса, который используют для производства продукта, чтобы компенсировать изменения содержания лигнина в используемом исходном материале, например, применение более высокой или более низкой дозы или мощности дозы в течение используемого процесса предварительной обработки.

Многие способы, описанные в настоящем документе, позволяют предоставить целлюлозные и/или лигноцеллюлозные материалы, которые обладают, например, более низким уровнем неподатливости, более низкой молекулярной массой, отличающимся уровнем функционализации и/или кристалличности по отношению к природному материалу. Многие способы позволяют получать материалы, которые могут легче использоваться различными микроорганизмами, такими как один или несколько гомоацетогены или гетероацетогены (при помощи ферментативного гидролиза или без нее) для получения полезных продуктов, таких как энергия, топливо, продукты питания и материалы. Конкретные примеры продуктов в качестве неограничивающих примеров включают водород, спирты (например, одноатомные спирты или двухатомные спирты, такие как этанол, н-пропанол или н-бутанол), сахара, биодизель, органические кислоты (например, уксусную кислоту и/или молочную кислоту), углеводороды, побочные продукты (например, белки, такие как целлюлолитические белки (ферменты) или белки одноклеточных), и любые их смеси. Другие примеры включают карбоновые кислоты, такие как уксусная кислота или масляная кислота, соли карбоновых кислот, смеси карбоновых кислот и солей карбоновых кислот и сложных эфиров карбоновых кислот (например, метиловые, этиловые и н-пропиловые сложные эфиры)/кетоны, альдегиды, альфа, бета ненасыщенные кислоты, такие как акриловая кислота, и олефины, такие как этилен. Другие спирты и производные спиртов включают пропанол, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,3-пропандиол, метиловые или этиловые сложные эфиры любых из этих спиртов. Другие продукты включают метилакрилат, метилметакрилат, молочную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, янтарную кислоту, 3-гидроксипропионовую кислоту, соли любых кислот и смеси любых кислот и соответствующих солей.

Другие продукты и промежуточные продукты, включая продукты питания и фармацевтические препараты, описаны в предварительной заявке США № 61/139453, полное раскрытие которой, таким образом, в полном объеме включено в настоящий документ в качестве ссылки.

Многие продукты, полученные способами, описанными в настоящем документе, такие как этанол или н-бутанол, можно использовать непосредственно в виде топлива или в виде смеси с другими компонентами, такими как горючее, для снабжения энергией легковых машин, грузовиков, тракторов, кораблей или поездов, например, в качестве топлива внутреннего сгорания или в качестве исходного материала топливного элемента. Другие продукты, описанные в настоящем документе (например, органические кислоты, такие как уксусная кислота и/или молочная кислота), можно превращать в другие вещества (например, сложные эфиры или ангидриды), которые можно превращать и использовать в качестве топ-

лива. Многие полученные продукты также можно использовать для обеспечения энергией воздушных судов, таких как самолеты, например, снабженных реактивными двигателями, или вертолеты. Кроме того, продукты, описанные в настоящем документе, можно использовать для генерации электрической энергии, например, в стандартных парогенераторных установках или в установках на топливных элементах.

В одном из аспектов изобретение отличается способом получения продукта, который содержит определение содержания лигнина в исходном материале, получаемом из биомассы; обработку исходного материала, получаемого из биомассы, с использованием физической обработки; настройку параметра процесса, основываясь на содержании лигнина; и превращение по меньшей мере части обработанного исходного материала, получаемого из биомассы, с использованием микроорганизма для получения продукта или промежуточного продукта, такого как энергия, топливо, продукты питания или материалы.

Физическую обработку можно выбрать, например, из группы, состоящей из механической обработки, излучения, обработки звуком, пиролиза, окисления, парового взрыва, химической обработки и их сочетаний. Химическая обработка может включать использование одного или двух или более химических веществ. Механическая обработка включает, например, резку, молотьебу, прессование, дробление, срезание и рубку. Молотьеба может включать, например, размол на шаровой мельнице, размол на молотковой дробилке или другие типы помола.

Некоторые реализации включают один или несколько следующих признаков. Физическая обработка может содержать любой один или несколько типов обработки, перечисленных выше, которые применяют по отдельности или в любой желаемой комбинации и применяют один или несколько раз. В некоторых случаях физическая обработка может содержать облучение ионизирующим излучением, отдельно или в сопровождении механической обработки до и/или после облучения. Облучение можно выполнять, например, с использованием пучка электронов.

Стадия настройки может содержать настройку дозировки ионизирующего излучения, которую доставляют в исходный материал. Например, можно доставлять дозировку излучения по 0,1-5,0 Мрад на 1 мас.% лигнина в исходном материале, получаемом из биомассы, например по 0,25-4,0 или по 0,3-3,5 Мрад.

Промежуточный продукт или продукт может представлять собой, например, любой один или несколько продуктов, перечисленных в настоящем документе. В некоторых случаях продукт может представлять собой энергию или топливо, например биодизель или спирт, такой как этанол или метанол.

Промежуточный продукт или продукт также может представлять собой, например, карбоновую кислоту, сложный эфир карбоновой кислоты, соль карбоновой кислоты или их смесь.

Способ может дополнительно содержать повторение стадий определения, обработки и настройки для второго исходного материала.

В другом аспекте изобретение отличается способом получения продукта или промежуточного продукта, способ включает предоставление целлюлозного или лигноцеллюлозного материала, содержащего множество боковых карбоксильных групп, смешивание материала в текучей среде, которая содержит воду, для того, чтобы предоставить дисперсию, которая имеет первый pH, и добавление основания в дисперсию для повышения ее pH до второго pH, превышающего первый pH. Первый pH может находиться в диапазоне, например, между 2,5 и 4,5, например между 3 и 4,25. Второй pH может находиться в диапазоне, например, между приблизительно 5 и 7, например, между приблизительно 5,5 и 6,5.

Некоторые реализации содержат один или несколько следующих признаков. Способ может дополнительно содержать добавление целлюлозы в дисперсию для осахаривания целлюлозного или лигноцеллюлозного материала. Способ может дополнительно содержать приведение осахаренного материала в контакт с микроорганизмом.

В некоторых реализациях один или несколько компонентов оборудования для переработки, например, оборудование для механической обработки, оборудование для химической обработки (например, кислотой или основанием), оборудование для облучения, обработки звуков, пиролиза, окисления, парового взрыва, осахаривания и/или ферментации или любое другое оборудование, описанное в настоящем документе, может быть портативным, например, по типу мобильного оборудования для переработки, которое описано в патентной заявке США № 12/374549 и опубликованной международной заявке № WO 2008/011598, полные описания которых включены в настоящий документ в качестве ссылки.

Изменение молекулярной структуры материала в настоящем документе означает изменение расположения химических связей или конформации структуры. Например, изменение молекулярной структуры может включать изменение надмолекулярной структуры материала, окисление материала, изменение средней молекулярной массы, изменение средней кристалличности, изменение площади поверхности, изменение степени полимеризации, изменение пористости, изменение степени разветвленности, прививку на другие материалы, изменение размера кристаллического домена или изменение общего размера домена. Изменение молекулярной структуры можно выполнить с использованием любого одного или нескольких типов физической обработки, описанных в настоящем документе, по отдельности или в любой комбинации, которые применяют один раз или неоднократно.

Все публикации, патентные заявки, патенты и другие источники, указанные в настоящем документе

или приложенные к нему, включены в него в качестве ссылки.

Описание чертежей

На фиг. 1 представлена схема последовательности операций, которая иллюстрирует процесс получения продукта углеродсодержащего исходного материала, обладающего переменным содержанием лигнина.

На фиг. 1А представлена схема последовательности операций, которая иллюстрирует стадии процесса, показанного на фиг. 1 согласно одной реализации.

На фиг. 2 представлена принципиальная схема, которая иллюстрирует процесс получения этанола.

Подробное описание

Исходные материалы, получаемые из биомассы (например, растительная биомасса, животная биомасса и биомасса городских отходов) можно обработать до более низкого уровня неподатливости (при необходимости) и преобразовать в полезные продукты, такие как те, что перечислены в качестве примеров в настоящем документе. Системы и процессы, описанные в настоящем документе, в которых используют очень обильные, но зачастую с трудом поддающиеся переработке материалы, такие как целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы, которые в ином случае представляют собой отходы, например растительные остатки и бумажные отходы.

Как правило, производственная установка, в которой используют процессы, описанные в настоящем документе, в процессе своей работы будет получать множество различных исходных материалов. Некоторые исходные материалы, например партия стержней кукурузных початков, могут иметь относительно гомогенный состав, тогда как другие исходные материалы могут иметь переменный состав, например городские отходы, например, потоки различных бумажных отходов.

Исходные материалы могут содержать, например, бумагу, бумажные изделия, древесину, сопутствующие материалы древесины, древесно-стружечные плиты, траву, рисовую шелуху, багассу, хлопок, джут, пеньку, лен, бамбук, сизаль, абаку, солому, стержни кукурузных початков, кокосовое волокно, водоросли, морские водоросли, измененные целлюлозы, например ацетат целлюлозы, регенерированная целлюлоза и т.п. или любые их смеси.

В некоторых случаях биомасса представляет собой микробный материал. Микробные источники включают в качестве неограничивающих примеров любые встречающиеся в природе или генетически модифицированные микроорганизмы или организмы, которые содержат или способны предоставить источник углеводов (например, целлюлозы), например, простейшие, например, животноподобные простейшие (например, протозойные, такие как жгутиконосцы, амeboидные, инфузории и споровики) и растениевидные простейшие (например, такие водоросли как альвеолаты, хлорарахнофиты, криптомонады, евгленовые, глаукофиты, гаптофиты, красные водоросли, страминопилы и Viridaeplantae). 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 из океана, озер, водной массы, например соленой воды или пресной воды, или на суше. Альтернативно, или кроме того, микробную биомассу можно получить из культуральных систем, например крупномасштабных сухих и влажных культуральных систем.

Чтобы позволить производственной установке использовать эти различные типы исходных материалов для получения одного или нескольких желаемых продуктов, производственный процесс можно корректировать для того, чтобы компенсировать изменения и/или в исходных материалах, например, для того, чтобы компенсировать изменения содержания лигнина в различных исходных материалах.

Многие процессы, описанные в настоящем документе, могут эффективно снижать уровень неподатливости исходного материала, делая более легкой переработку, например, биологическую переработку (например, с использованием любого микроорганизма, описанного в настоящем документе, такого как гомоацетоген или гетероацетоген, и/или любого фермента, описанного в настоящем документе), термическую переработку (например, газообразование или пиролиз) или химические способы (например, кислотный гидролиз или окисление). Исходный материал, получаемый из биомассы, можно обработать или переработать с использованием одного или нескольких любых способов, описанных в настоящем документе, таких как механическая обработка, химическая обработка, излучение, обработка звуком, окисление, пиролиз или паровой взрыв. Можно использовать различные системы и способы обработки в комбинациях из двух, трех или даже четырех или более этих или других способов, описанных в настоящем документе и в других источниках.

Как показано на фиг. 1, в некоторых реализациях определяют содержание лигнина в поступающем исходном материале (стадия 100), и затем, основываясь на содержании лигнина, определяют тип физической обработки(ок) (например, механическая обработка, излучение, обработка звуком и т.д.) и/или одно или несколько условий переработки, необходимые для получения желаемого продукта (стадия 102). Если исходный материал обладает относительно высоким уровнем изменчивости, например, городские отходы, можно взять несколько образцов и вычислить среднее содержание лигнина. В некоторых случаях исходный материал можно предварительно обработать, чтобы гомогенизовать перед измерением содер-

жания лигнина, например, посредством дробления или измельчения, например, низкотемпературного дробления (например, как раскрыто в предварительной заявке США № 61/081709, которая подана 17 июля 2008 г., полное раскрытие которой включено в настоящий документ в качестве ссылки). В некоторых случаях, например, как показано на фиг. 1А, два или более поступающих исходных материала можно смещать вместе для получения комбинированного исходного материала и измерять содержание лигнина в комбинированном исходном материале.

Способы получения образцов и определения содержания лигнина раскрыты в процедурах тестирования Департамента энергии (DDE) NREL/TP-510-42618 (изменена 4/2008), NREL/TP-510-42619 (изменена 1/2008) и NREL/TP-510-42620 (изменена 1/2008).

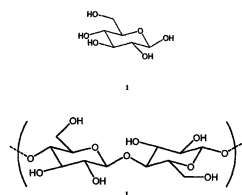
После определения содержания лигнина, его можно использовать, например, основываясь на эмпирически установленных соотношениях между содержанием лигнина и неподатливостью, для определения условий переработки, которые затем вводят в оборудование для переработки (стадия 104). Например, как показано на фиг. 1А, параметры могут представлять собой те, что используют на одной или нескольких стадиях процесса снижения неподатливости, которые изменяют структуру и/или снижают неподатливость исходного материала, как описано в дополнительных подробностях ниже.

При необходимости, можно осуществлять мониторинг выходного продукта процесса (стадия 106, фиг. 1) и корректировать параметры процесса, основываясь на этих измерениях (стадия 108, фиг. 1). Например, можно измерять объем, чистоту или другие характеристики выходного продукта. Выходной продукт может представлять собой конечный продукт или может представлять собой промежуточный продукт, такой как лигноцеллюлозный или целлюлозный материал со сниженной неподатливостью.

Как показано на фиг. 2, в одном примере рассмотренный выше способ можно встроить в процесс производства продукта, например энергии, топлива, продукта питания или материала, например спирта, такого как этанол. Такой процесс может содержать, например, механическую обработку исходного материала (стадия 110), до и/или после этой обработки, обработку исходного материала с использованием другой физической обработки, например, облучения, чтобы дополнительно снизить его неподатливость (стадия 112), и затем переработку обработанного исходного материала для получения желаемого продукта (стадия 114), который является выходным продуктом, например, посредством дистилляции (стадия 116). Отдельные стадии этого процесса подробно описаны ниже. Стадии измерения содержания лигнина (стадия 118) и настройки или корректировки параметров процесса (стадия 120) можно выполнять на различных этапах процесса, например, прямо перед стадией(ями) процесса, которые используют для изменения структуры исходного материала, как показано.

Материалы из биомассы

Биомасса может представлять собой, например, целлюлозный или лигноцеллюлозный материал. Такие материалы включают бумагу и бумажные изделия (например, бумага с полимерным покрытием и крафт-бумага), древесину, сопутствующие материалы древесины, например древесностружечные плиты, траву, рисовую шелуху, багассу, джуту, пеньку, лен, бамбук, сизаль, абаку, солому, стержни кукурузных початков, кокосовые волокна; и материалы с высоким содержанием α -целлюлозы, например, хлопок. Исходные материалы можно получить из обрезков необработанных текстильных материалов, например, из остатков, отходов после использования продуктов и изделий, например, из лоскутков. При использовании бумажных изделий они могут представлять собой неиспользованные материалы, например, обрезки неиспользованных материалов, или они могут представлять собой отходы после использования продуктов и изделий. Помимо неиспользованных сырьевых материалов в качестве источников волокна также можно использовать отходы после использования продуктов и изделий, промышленные отходы (например, потроха) и отходы переработки (например, сбросовая вода после переработки бумаги). Исходные материалы, получаемые из биомассы, также можно получить или добыть из человеческих (например, сточные воды), животных или растительных отходов. Дополнительные целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы описаны в патентах США №№ 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 и 5952105. В некоторых вариантах осуществления материал из биомассы содержит углевод, который представляет собой или содержит материал, содержащий одну или несколько β -1,4-связей и обладающий среднечисловой молекулярной массой между приблизительно 3000 и 50000. Такой углевод представляет собой или содержит целлюлозу (I), которую получают из (β -глюкозы I) конденсацией β (1,4)-гликозидных связей. Эта связь отличается тем, что α (1,4)-гликозидные связи присутствуют в крахмале и других углеводах.



Крахмалистые материалы включают сам крахмал, например, кукурузный крахмал, пшеничный крахмал, картофельный крахмал или рисовый крахмал, производные крахмала или материал, который

содержит крахмал, такой как съедобный пищевой продукт или сельскохозяйственная культура. Например, крахмалистым материалом может являться аракача, гречиха, бананы, ячмень, маниока, кудзу, ока, саго, сорго, обыкновенный домашний картофель, сладкий картофель, таро, батат или одно или несколько бобовых, такие как бобы, чечевица или горох. Смеси любых двух или более крахмалистых материалов также являются крахмалистыми материалами. В конкретных вариантах осуществления крахмалистый материал получен из кукурузы. Различные виды кукурузного крахмала и производные описаны в "Corn Starch", Corn Refiners Association (11-е издание, 2006).

В некоторых случаях биомасса представляет собой микробный материал. Микробные источники включают в качестве неограничивающих примеров любой встречающийся в природе или генетически модифицированный микроорганизм или организм, который содержит или способен предоставлять источник углеводов (например, целлюлозу), например, простейшие, например, животноподобные простейшие (например, протозойные, такие как жгутиконосцы, амебодные, инфузории и споровики) и растениевидные простейшие (например, такие водоросли как альвеолаты, хлорарахнофиты, криптомонады, евгленовые, глаукофиты, гаптофиты, красные водоросли, страминопилы и Viridaplantae). 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 из океана, озер, водной массы, например соленой воды или пресной воды, или на суше. Альтернативно или кроме того микробную биомассу можно получить из культуральных систем, например крупномасштабных сухих или влажных культуральных систем.

Примеры других смесей

Также можно использовать смеси исходного материала, получаемого из биомассы, с другими материалами, например углеродсодержащими материалами, такими как предшественники угля или уголь, например торф, лигнит, суббитумный уголь, битумный уголь и антрацит, нефтеносный песок, нефтяные сланцы. Кроме того, смеси любых материалов из биомассы, описанные в настоящем документе, с другим углеродсодержащим материалом можно использовать для получения любого продукта, описанного в настоящем документе, такого как этанол, уксусная кислота или этилацетат.

Физическая обработка

Процессы физической обработки могут включать один или несколько любых видов обработки, описанных в настоящем документе, таких как механическая обработка, химическая обработка, облучение, обработка звуком, окисление, пиролиз или паровой взрыв. Способы обработки можно использовать в комбинациях из двух, трех, четырех или даже всех этих способов (в любом порядке). Когда используют более одного способа обработки, способы можно применять одновременно или в различные моменты времени. Также можно использовать другие процессы, которые изменяют молекулярную структуру исходного материала, получаемого из биомассы, отдельно или в сочетании с процессами, описанными в настоящем документе.

Один или несколько процессов обработки, описанных ниже, можно включить в функциональный блок, снижающий неподатливость, рассмотренный выше. Альтернативно, или кроме того, можно включить другие процессы для снижения неподатливости.

Механическая обработка

В некоторых случаях способы могут включать механическую обработку исходного материала, получаемого из биомассы. Механическая обработка включает, например, резку, размол, прессование, дробление, срезание и рубку. Размол может включать, например, размол на шаровой мельнице, размол на молотковой дробилке, сухой или влажных размол на роторе-статоре или другие виды размола. Другие виды механической обработки включают, например, жерновой помол, раскалывание, механический разрыв или вытягивание, стержневое дробление или размол воздушным трением.

Механическая обработка может быть полезна для того, чтобы "открывать", "создавать напряжение", разрушать и разрыхлять целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы, делая целлюлозу в материалах более подверженной расщеплению цепи и/или понижению кристалличности. При облучении открытые материалы также могут быть более подверженными окислению.

В некоторых случаях механическая обработка может включать исходное получение исходного материала, как получено, например, уменьшение размера материала, например, посредством нарезки, дробления, срезания, измельчения или рубки. Например, в некоторых случаях, сыпучий исходный материал (например, переработанная бумага, крахмалистые материалы или просо прутьевидное) получают срезанием или шинковкой.

Альтернативно, или кроме того, исходный материал можно подвергнуть физической обработке посредством одного или нескольких других физических способов обработки, например химической обработки, излучения, обработки звуком, окисления, пиролиза или парового взрыва, и затем подвергнуть механической обработке. Эта последовательность может быть полезной, поскольку материалы, обработанные посредством одного или нескольких других способов обработки, например, посредством облучения или пиролиза, обычно бывают более хрупкими и, следовательно, они могут легче поддаваться дальней-

шему изменению молекулярной структуры материала посредством механической обработки.

В некоторых вариантах осуществления исходный материал находится в форме волокнистого материала и механическая обработка включает срезание, чтобы сделать доступными волокна волокнистого материала. Срезание можно выполнять, например, используя устройство для резки с вращающимся ножом. Другие способы механической обработки исходного материала включают, например, размол или дробление. Размол можно выполнять с использованием, например, молотковой мельницы, шаровой мельницы, коллоидной мельницы, конической или конусной мельницы, дисковой мельницы, дробильных валков, мельницы Вили или мукомольной мельницы. Дробление можно выполнять, например, с использованием каменной дробилки, стержневой дробилки, кофейной дробилки или граноснимателя. Дробление можно обеспечить, например, посредством возвратно-поступательного движения стержня или другого элемента, как в случае со стержневой мельницей. Другие способы механической обработки включают механический разрыв или вытягивание, другие способы, в которых к волокнам прикладывают давление, и размол воздушным трением. Подходящие способы механической обработки дополнительно включают любые другие способы, которые меняют молекулярную структуру исходного материала.

При необходимости, механически обработанный материал можно пропустить через сито, например, со средним размером отверстия 1,59 мм или менее (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма). В некоторых вариантах осуществления срезание или другой способ механической обработки и просеивание выполняют одновременно. Например, устройство для резки с вращающимся ножом можно использовать для одновременной нарезки и просеивания исходного материала. Исходный материал режут между стационарными лезвиями и вращающимися лопастями, чтобы предоставить резанный материал, который пропускают через сито, и собирают в приемник. Давление в приемнике может быть ниже номинального атмосферного давления, например, по меньшей мере на 10% ниже номинального атмосферного давления, например по меньшей мере на 25% ниже номинального атмосферного давления, по меньшей мере на 50% ниже номинального атмосферного давления или по меньшей мере на 75% ниже номинального атмосферного давления. В некоторых вариантах осуществления источник вакуума используют для поддержания в приемнике давления ниже номинального атмосферного давления.

Целлюлозный или лигноцеллюлозный материал можно подвергать механической обработке в сухом состоянии (например, когда на его поверхности содержится небольшое количество свободной воды или вода не содержится вовсе), гидратированном состоянии (например, когда он содержит до 10 мас.% абсорбированной воды), или во влажном состоянии, например, когда он содержит приблизительно от 10 до 75 мас.% воды. Источник волокна даже можно механически обрабатывать при частичном или полном погружении в жидкость, такую как вода, этанол или изопропанол.

Целлюлозный или лигноцеллюлозный материал также можно подвергать механической обработке в газе (например, в потоке или в атмосфере газа, отличного от воздуха), например, в кислороде или в азоте или в пару.

При необходимости, лигнин можно удалить из любого волокнистого материала, содержащего лигнин. Также для содействия дроблению материалов, которые содержат целлюлозу, материал можно обработать перед или во время механической обработки или облучения с использованием тепла, химического вещества (например/ неорганической кислоты, основания или сильного окислителя, такого как гипохлорит натрия) и/или фермента. Например, дробление можно выполнять в присутствии кислоты.

Системы механической обработки можно выполнить с возможностью получения потоков с конкретными характеристиками, такими как, например, конкретный максимальный размер, конкретное отношение длины к ширине или конкретное отношение площадей поверхностей. Механическая обработка может повышать скорость реакции или снижать необходимое время переработки, открывая материалы и делая их более доступными для процессов и/или реактивов, таких как реактивы в растворе. Используя механическую обработку также можно управлять объемной плотностью исходных материалов. Например, в некоторых вариантах осуществления после механической обработки материал имеет объемную плотность менее чем 0,25 г/см³, например 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 г/см³ или менее, например 0,025 г/см³. Объемную плотность определяют с использованием ASTM D1895B. В кратком изложении способ включает заполнение измерительного цилиндра известного объема образцом и определение массы образца. Объемную плотность вычисляют делением массы образца в граммах на известный объем цилиндра в кубических сантиметрах.

Если исходный материал представляет собой волокнистый материал, волокна механически обработанного материала могут иметь относительно большое среднее отношение длины к диаметру (например, более 20 к 1), даже если их резали более одного раза. Кроме того, волокна волокнистых материалов, описанных в настоящем документе, могут иметь относительно узкое распределение длин и/или отношений длины к диаметру.

Как применяют в настоящем документе, средняя ширина волокна (например, диаметр) представляет собой то, что определяют оптическим путем случайного выбора приблизительно 5000 волокон. Средняя длина волокна представляет собой скорректированную длину, взвешенную по длине. ВБТ (Brunauer, Emmet и Teller) площадь поверхности представляет собой многоточечную площадь поверхности, а пористость представляет собой пористость, которую определяют с помощью ртутной порометрии.

Если исходный материал представляет собой волокнистый материал, то среднее отношение длины к диаметру волокон механически обработанного материала может составить, например, более чем 8/1, например более чем 10/1, более чем 15/1, более чем 20/1, более чем 25/1 или более чем 50/1. Средняя длина волокна механически обработанного материала может составлять, например, между приблизительно 0,5 и 2,5 мм, например между приблизительно 0,75 и 1,0 мм, и средняя ширина (например, диаметр) второго волокнистого материала 14 может составлять, например, между приблизительно 5 и 50 мкм, например между приблизительно 10 и 30 мкм.

В некоторых вариантах осуществления, если исходный материал представляет собой волокнистый материал, то стандартное отклонение длины волокна механически обработанного материала может составлять менее чем 60% средней длины волокна механически обработанного материала, например менее чем 50% средней длины, менее чем 40% средней длины, менее чем 25% средней длины, менее чем 10% средней длины, менее чем 5% средней длины или даже менее чем 1% средней длины.

В некоторых вариантах осуществления ВБТ площадь поверхности механически обработанного материала составляет более чем 0,1 м²/г, например более чем 0,25 м²/г, более чем 0,5 м²/г, более чем 1,0 м²/г, более чем 1,5 м²/г, более чем 1,75 м²/г, более чем 5,0 м²/г, более чем 10 м²/г, более чем 25 м²/г, более чем 35 м²/г, более чем 50 м²/г, более чем 60 м²/г, более чем 75 м²/г, более чем 100 м²/г, более чем 150 м²/г, более чем 200 м²/г или даже более чем 250 м²/г.

Пористость механически обработанного материала может составлять, например, более чем 20%, более чем 25%, более чем 35%, более чем 50%, более чем 60%, более чем 70%, более чем 80%, более чем 85%, более чем 90%, более чем 92%, более чем 94%, более чем 95%, более чем 97,5%, более чем 99% или даже более чем 99,5%.

В некоторых ситуациях может быть желательным получить материал с низкой объемной плотностью, уплотнить материал (например, чтобы облегчить или удешевить транспортировку в другое место), и затем вернуть материал в состояние с более низкой объемной плотностью. Уплотненные материалы можно обрабатывать любыми способами, описанными в настоящем документе, или любой материал, обработанный любыми способами, описанными в настоящем документе можно впоследствии уплотнить, например, как раскрыто в WO 2008/073186.

Обработка излучением

Одну или несколько последовательностей переработки излучением можно использовать для переработки исходного материала, и для предоставления структурно-модифицированного материала, который выполняет функцию входного вещества для дальнейших стадий и/или последовательностей переработки. Например, облучение может снижать молекулярную массу и/или кристалличность исходного материала. В некоторых вариантах осуществления энергия, запасенную в материале, который высвобождает электрон с его атомной орбитали, используют для облучения материалов. Можно обеспечить излучение посредством 1) тяжелых заряженных частиц, таких как альфа-частицы или протоны, 2) электронов, полученных, например, в бета-распаде или ускорителе пучка электронов, или 3) электромагнитного излучения, например, гамма-лучей, рентгеновских лучей или ультрафиолетовых лучей. В одном подходе излучение, полученное посредством радиоактивных веществ, можно использовать для облучения исходного материала. В некоторых вариантах осуществления можно использовать любую комбинацию в любом порядке или одновременно с (1) до (3). В другом подходе электромагнитное излучение (например, полученное с использованием источников пучков электронов) можно использовать для облучения исходного материала. Применяемые дозы зависят от требуемого эффекта и конкретного исходного материала. Например, высокие дозы излучения могут разрушать химические связи в компонентах исходного материала. В некоторых случаях, когда желательно расщепить цепь и/или функционализировать цепь полимера, можно использовать частицы, более тяжелые, чем электроны, такие как протоны, ядра гелия, ионы аргона, ионы кремния, ионы неона, ионы углерода, ионы фосфора, ионы кислорода или ионы азота. Когда желательно осуществить расщепление цепи с раскрытием кольца, можно использовать положительно заряженные частицы в отношении их свойств кислоты Льюиса для усиления расщепления цепи с раскрытием кольца. Например, когда желательно максимальное окисление, ионы кислорода можно использовать, а когда желательно максимальное нитрование, можно использовать ионы азота.

В одном способе облучают первый материал, который представляет собой или содержит целлюлозу, с первой среднечисловой молекулярной массой (M_{N1}), например, посредством обработки ионизирующим излучением (например, в форме гамма-излучения, рентгеновского излучения, ультрафиолетового света (УФ) от 100 до 280 нм, пучка электронов или других заряженных частиц) для предоставления второго материала, который содержит целлюлозу со второй среднечисловой молекулярной массой (M_{N2}), более низкой, чем первая среднечисловая молекулярная масса. Вторым материалом (или первым и вторым материалом) можно комбинировать с микроорганизмом (при ферментативной обработке или без нее), который может использовать второй и/или первый материал или входящие в его состав сахара или лигнин для получения топлива или другого полезного продукта, который представляет собой или содержит водород, спирт (например, этанол или бутанол, такой как n-, втор- или t-бутанол), органическую кислоту, углеводород или любые их смеси.

Поскольку второй материал содержит целлюлозу с пониженной молекулярной массой по отноше-

нию к первому материалу, а в некоторых случаях также с пониженной кристалличностью, второй материал как правило является более диспергируемым, способным к набуханию и/или растворимым в растворе, содержащем микроорганизм и/или фермент. Эти свойства делают второй материал более восприимчивым к химической, ферментативной и/или биологической атаке по отношению к первому материалу, что может значительно усовершенствовать скорость получения и/или получаемый объем желаемого продукта, например, этанола. Излучение также может обеспечивать стерилизацию материалов или любые среды, необходимые для биологической переработки материала.

В некоторых вариантах осуществления вторая среднечисловая молекулярная масса (M_{N2}) ниже первой среднечисловой молекулярной массы (M_{N1}) более чем приблизительно на 10%, например, на 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60% или даже более чем приблизительно на 75%.

В некоторых случаях второй материал содержит целлюлозу с кристалличностью (C_2), которая ниже, чем кристалличность (C_1) целлюлозы в первом материале. Например, (C_2) может быть ниже, чем (C_1) более чем приблизительно на 10%, например на 15, 20, 25, 30, 35, 40 или даже более чем приблизительно на 50%.

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

В некоторых вариантах осуществления начальная среднечисловая молекулярная масса (перед облучением) составляет приблизительно от 200000 приблизительно до 3200000, например приблизительно от 250000 приблизительно до 1000000 или приблизительно от 250000 приблизительно до 700000, а среднечисловая молекулярная масса после облучения составляет приблизительно от 50000 приблизительно до 200000, например, приблизительно от 60000 приблизительно до 150000 или приблизительно от 70000 приблизительно до 125000. Однако в некоторых вариантах осуществления, например, после обширного облучения, среднечисловая молекулярная масса может составлять менее чем приблизительно 10000 или даже менее чем приблизительно 5000.

В некоторых вариантах осуществления второй материал может иметь уровень окисления (O_2), который выше, чем уровень окисления (O_1) первого материала. Более высокий уровень окисления материала может содействовать его диспергируемости, способности к набуханию и/или растворимости, что дополнительно увеличивает восприимчивость материала к химической, ферментативной или биологической атаке. В некоторых вариантах осуществления для повышения уровня окисления второго материала по отношению к первому материалу облучение выполняют в окислительной среде, например, в воздушной или кислородной оболочке, с получением второго материала, который окислен больше, чем первый материал. Например, второй материал может содержать дополнительные гидроксильные группы, альдегидные группы, кетогруппы, сложноэфирные группы или группы карбоновых кислот, которые могут повышать его гидрофильность.

Ионизирующее излучение

Каждая форма излучения ионизирует углеродсодержащий материал посредством специфических взаимодействий, которые определяются энергией излучения. Тяжелые заряженные частицы первоначально ионизируют вещество посредством кулоновского рассеяния; кроме того, эти взаимодействия образуют электроны высокой энергии, которые могут дополнительно ионизировать вещество. Альфа-частицы идентичны ядру атома гелия и их получают посредством альфа-распада 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.

Когда используют частицы, они могут иметь нулевой заряд (незаряженные), положительный заряд или отрицательный заряд. При наличии заряда, заряженные частицы могут нести один положительный или отрицательный заряд или несколько зарядов, например один, два, три или даже четыре заряда. В тех случаях, когда желательно расщепление цепи, положительно заряженные частицы могут быть целесообразными, отчасти вследствие их кислотных свойств. Когда используют частицы, частицы могут обладать массой покоящегося электрона или большей массой, например, в 500, 1000, 1500, 2000, 10000 или даже в 100000 раз превышающей массу покоящегося электрона. Например, частицы могут иметь массу приблизительно от 1 приблизительно до 150 а.е.м., например приблизительно от 1 приблизительно до 50 а.е.м. или приблизительно от 1 приблизительно до 25, например, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 или 15 а.е.м. Ускорители, используемые для ускорения частиц, могут представлять собой электростатический ускоритель постоянного тока, электродинамический ускоритель постоянного тока, РЧ линейный, магнитный индукционный линейный ускоритель или ускоритель на незатухающей волне. Например, ускорители циклотронного типа доступны в ИВА, Бельгия, такие как система Rhodatron®, тогда как ускорители постоянного тока

доступны в RDI, ныне IBA Industrial, такие как Dynamitron®. Ионы и ускорители ионы рассмотрены в Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley 6 Sons, Inc. (1968), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy" Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, Iwata, Y. et al, "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators" Proceedings of EPAC 2006, Edinburgh, Scotland and Leaner, CM. et. al., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus", Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria.

Преимуществом гамма-излучения является значительная глубина проникновения в различные материалы. Источники гамма-лучей включают радиоактивные ядра, такие как изотопы кобальта, кальция, технеция, хрома, галлия, индия, йода, железа, криптона, самария, селена, натрия, таллия и ксенона.

Источники рентгеновских лучей включают столкновение пучка электронов с металлическими мишенями, такими как вольфрам или молибден или сплавы, или компактные источники света, такие как те, что производит Lyncseap на коммерческой основе.

Источники ультрафиолетового излучения включают дейтериевые или кадмиевые лампы.

Источники инфракрасного излучения включают сапфировые, цинковые или керамические лампы с селенидовым окном.

Источники микроволн включают клистроны, РЧ источники Слевина или источники пучков атомов, которые используют газообразный водород, кислород или азот.

В некоторых вариантах осуществления пучок электронов используют в качестве источника излучения. Преимуществом пучка электронов является высокая мощность дозы (например, 1, 5 или даже 10 Мрад в секунду), высокопроизводительное, менее защищенное и менее герметичное оборудование. Также электроны могут более эффективно инициировать расщепление цепи. Кроме того, электроны с энергиями 4-10 МэВ могут иметь глубину проникновения от 5 до 30 мм или более, например 40 мм.

Пучки электронов можно генерировать, например, посредством электростатических генераторов, каскадных генераторов, трансформаторов-генераторов, низкоэнергетических ускорителей со сканирующей системой, низкоэнергетических ускорителей с линейным катодом, линейных ускорителей и импульсных ускорителей. Электроны в качестве источника ионизирующего излучения можно использовать, например, для относительно тонких слоев материалов, например менее чем 0,5 дюйма, например менее чем 0,4 дюйма, 0,3 дюйма, 0,2 дюйма или менее чем 0,1 дюйма. В некоторых вариантах осуществления энергия каждого электрона в пучке электронов составляет приблизительно от 0,3 МэВ приблизительно до 2,0 МэВ (миллиона электрон-вольт), например, приблизительно от 0,5 приблизительно до 1,5 МэВ или приблизительно от 0,7 приблизительно до 1,25 МэВ.

Устройства для облучения пучками электронов можно получить коммерческим путем из Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Belgium или из Titan Corporation, San Diego, CA. Типичные энергии электронов могут составлять 1, 2, 4,5, 7,5 или 10 МэВ. Типичная мощность устройства для облучения пучками электронов может составлять 1, 5, 10, 20, 50, 100, 250 или 500 кВт. Уровень деполимеризации исходного материала зависит от использованной энергии электрона и примененной дозы, тогда как время воздействия зависит от мощности и дозы. Типичные дозы могут принимать значения в 1, 5, 10, 20, 50, 100 или 200 кГр.

Пучки ионизированных частиц

Частицы более тяжелые, чем электроны, можно использовать для облучения материалов, таких как углеводы или материалы, которые содержат углеводы, например, целлюлозные материалы, лигноцеллюлозные материалы, крахмалистые материалы или любые их смеси и другие материалы, описанные в настоящем документе. Например, можно использовать протоны, ядра гелия, ионы аргона, ионы кремния, ионы неона, ионы углерода, ионы фосфора, ионы кислорода или ионы азота. В некоторых вариантах осуществления частицы, более тяжелые, чем электроны, могут индуцировать увеличенное количество расщепления цепей (по отношению к более легким частицам). В некоторых случаях положительно заряженные частицы могут индуцировать увеличенное количество расщепления цепей, чем отрицательно заряженные частицы, вследствие их кислотности.

Пучки более тяжелых частиц можно генерировать, например, с использованием линейных ускорителей или циклотронов. В некоторых вариантах осуществления энергия каждой частицы пучка составляет приблизительно от 1,0 приблизительно до 6000 МэВ/а.е., например, приблизительно от 3 приблизительно до 4800 МэВ/а.е., или приблизительно от 10 приблизительно до 1000 МэВ/а.е.

В определенных вариантах осуществления пучки ионов, которые используют для облучения углеводсодержащих материалов, например, материалов из биомассы, могут содержать более чем один тип ионов. Например, пучки ионов могут содержать смеси двух или более (например, трех, четырех или более) различных типов ионов. Образцовые смеси могут содержать ионы углерода и протоны, ионы углерода и ионы кислорода, ионы азота и протоны, и ионы железа и протоны. В более общем случае можно использовать смеси любых ионов, рассмотренных выше (или любых других ионов), для формирования облучающих пучков ионов. В частности, в одном пучке ионов можно использовать смеси относительно легких и относительно тяжелых ионов.

В некоторых вариантах осуществления пучки ионов для облучения материалов содержат положительно заряженные ионы. Положительно заряженные ионы могут содержать, например, положительно

заряженные ионы водорода (например, протоны), ионы благородных газов (например, гелия, неона, аргона), ионы углерода, ионы азота, ионы кислорода, атомы кремния, ионы фосфора и ионы металлов, такие как ионы натрия, ионы кальция и/или ионы железа. Не желая ограничиваться какой-либо теорией, полагают, что такие положительно заряженные ионы обладают химическими свойствами фрагментов кислот Льюиса, когда подвергаются воздействию материалов, инициирующих и поддерживающих реакции катионного расщепления цепи с раскрытием кольца в окислительной среде.

В определенных вариантах осуществления пучки ионов для облучения материалов содержат отрицательно заряженные ионы. Отрицательно заряженные ионы могут содержать, например, отрицательно заряженные ионы водорода (например, ионы гидрида) и отрицательно заряженные ионы различных отрицательно электроотрицательных ядер (например, ионы кислорода, ионы азота, ионы углерода, ионы кремния и ионы фосфора). Не желая ограничиваться какой-либо теорией, полагают, что такие отрицательно заряженные ионы обладают химическими свойствами фрагментов оснований Льюиса, когда подвергаются воздействию материалов, вызывающих реакции анионного расщепления цепи с раскрытием кольца в восстановительной среде.

В некоторых вариантах осуществления пучки для облучения материалов могут содержать нейтральные атомы. Например, любой один или несколько из атомов водорода, атомов гелия, атомов углерода, атомов азота, атомов кислорода, атомов неона, атомов кремния, атомов фосфора, атомов аргона и атомов железа могут содержаться в пучках, которые используют для облучения материалов из биомассы. В основном, в пучках могут присутствовать смеси любых двух или более указанных выше типов атомов (например, трех или более, четырех или более или даже более).

В определенных вариантах осуществления пучки ионов, которые используют для облучения материалов, содержат положительно заряженные ионы, такие как один или несколько из H^+ , H^- , He^+ , Ne^+ , Ar^+ , C^+ , C^- , O^+ , O^- , N^+ , N^- , Si^+ , Si^- , P^+ , P^- , Na^+ , Ca^+ и Fe^+ . В некоторых вариантах осуществления пучки ионов могут содержать ионы с несколькими зарядами, такие как один или несколько из C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{4-} , O_2^{2-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} и Si^{4-} . В основном, пучки ионов также могут содержать более сложные многоядерные ионы, которые несут несколько положительных или отрицательных зарядов. В определенных вариантах осуществления благодаря структуре многоядерного иона положительные или отрицательные заряды можно эффективно распределить по существу по всей структуре иона. В некоторых вариантах осуществления положительные или отрицательные заряды можно в некоторой степени локализовать в части структуры иона.

Электромагнитное излучение

В вариантах осуществления, где облучение выполняют с использованием электромагнитного излучения, энергия электромагнитного излучения на фотон может составлять, например, (в электрон-вольтах) более чем 10^2 эВ, например, более чем 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 или даже более чем 10^1 эВ. В некоторых вариантах осуществления энергия электромагнитного излучения имеет на фотон между 10^4 и 10^7 , например, между 10^5 и 10^6 эВ. Частота электромагнитного излучения может составлять, например, более чем 10^{16} Гц, более чем 10^{17} Гц, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} или даже более чем 10^{21} Гц. В некоторых вариантах осуществления частота электромагнитного излучения составляет между 10^{18} и 10^{22} Гц, например между 10^{19} и 10^{21} Гц.

Дозы

Доза излучения зависит от содержания лигнина в исходном материале. Например, в некоторых случаях на 1 мас.% лигнина в исходном материале, получаемом из биомассы, доставляют от 0,1 до 5,0 Мрад, например от 0,25 до 4,0 Мрад или от 0,3 до 3,5 Мрад на 1%.

В некоторых вариантах осуществления облучение (с использованием любого источника излучения или комбинации источников) выполняют до тех пор, пока материал не получит дозу по меньшей мере 0,25 Мрад, например по меньшей мере 1,0 Мрад, по меньшей мере 2,5 Мрад, по меньшей мере 5,0 Мрад или по меньшей мере 10,0 Мрад. В некоторых вариантах осуществления облучение выполняют до тех пор, пока материал не получит дозу между 1,0 и 6,0 Мрад, например между 1,5 и 4,0 Мрад.

В некоторых вариантах осуществления облучение выполняют при мощности дозы между 5,0 и 1500,0 Крад/ч, например между 10,0 и 750,0 Крад/ч или между 50,0 и 350,0 Крад/ч.

В некоторых вариантах осуществления используют два или более источника излучения, такие как два или более источника ионизирующего излучения. Например, образцы можно обработать, в любом порядке, с использованием пучка электронов, за которым следует гамма-излучение и УФ-свет с длинами волн приблизительно от 100 приблизительно до 280 нм. В некоторых вариантах осуществления образцы обрабатывают с использованием трех источников ионизирующего излучения, таких как источники пучка электронов, гамма-излучения и УФ-света высокой энергии.

Обработка звуком

Одну или несколько последовательностей обработки звуком можно использовать для переработки материалов из широкого спектра различных источников для выделения полезных веществ из материалов и для предоставления частично расщепленного органического материала (когда используют органические материалы), которые выполняют функцию входного вещества для дальнейших стадий и/или последовательностей переработки. Обработка звуком может понизить молекулярную массу и/или кристалличность материалов, таких как один или несколько из любых материалов, описанных в настоящем доку-

менте, например, один или несколько источников углеводов, таких как целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы или крахмалистые материалы. Как указано выше в отношении излучения, параметры процесса, которые используют для обработки звуком, будут меняться в зависимости от содержания лигнина в исходном материале. Например, исходные материалы с более высокими уровнями лигнина, как правило, требуют более длительного времени воздействия и/или уровня энергии, что ведет к более высокой общей энергии, доставленной в исходный материал.

В одном способе первый материал, который содержит целлюлозу, обладающую первой среднечисловой молекулярной массой (M_{N1}), диспергируют в среде, такой как вода, и обрабатывают звуком и/или иным образом образуют полости, чтобы предоставить второй материал, который содержит целлюлозу, обладающую более низкой второй среднечисловой молекулярной массой (M_{N2}), чем первая среднечисловая молекулярная масса. Второй материал (или первый и второй материал в определенных вариантах осуществления) можно объединять с микроорганизмом (с использованием ферментативной обработки или без нее), который может использовать второй и/или первый материал, для получения топлива, которое представляет собой или содержит водород, спирт, органическую кислоту, углеводород или любые их смеси.

Поскольку второй материал содержит целлюлозу с пониженной молекулярной массой по отношению к первому материалу, а в некоторых случаях также и пониженной кристалличностью, второй материал как правило является более диспергируемым, способным к набуханию и/или растворимым в растворе, содержащем микроорганизм, например, в концентрации более чем 10^6 микроорганизмов/мл. Эти свойства делают второй материал более восприимчивым для химической, ферментативной и/или микробной атаки по отношению к первому материалу, что может значительно усовершенствовать скорость получения и/или получаемый объем желаемого продукта/например этанола. Обработка звуком также может обеспечивать стерилизацию материалов, но ее не следует использовать до тех пор, пока предполагают, что микроорганизмы должны быть живы.

В некоторых вариантах осуществления вторая среднечисловая молекулярная масса (M_{N2}) ниже первой среднечисловой молекулярной массы (M_{N1}) более чем приблизительно на 10%, например, на 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60% или даже более чем приблизительно 75%.

В некоторых случаях второй материал содержит целлюлозу, кристалличность (C_2) которой ниже, чем кристалличность (C_1) целлюлозы первого материала. Например, (C_2) может быть ниже (C_1) более чем приблизительно на 10%, например на 15, 20, 25, 30, 35, 40 или даже более чем приблизительно на 50%.

В некоторых вариантах осуществления начальный коэффициент кристалличности (до обработки звуком) составляет приблизительно от 40 приблизительно до 87,5%, например, приблизительно от 50 приблизительно до 75% или приблизительно от 60 приблизительно до 70%, а коэффициент кристалличности после обработки звуком составляет приблизительно от 10 приблизительно до 50%, например, приблизительно от 15 приблизительно до 45% или приблизительно от 20 приблизительно до 40%. Однако в определенных вариантах осуществления, например, после экстенсивной обработки звуком, коэффициент кристалличности может составлять менее 5%. В некоторых вариантах осуществления материал после обработки звуком является по существу аморфным.

В некоторых вариантах осуществления начальная среднечисловая молекулярная масса (перед обработкой звуком) составляет приблизительно от 200000 приблизительно до 3200000, например, приблизительно от 250000 приблизительно до 1000000 или приблизительно от 250000 приблизительно до 700000, а среднечисловая молекулярная масса после обработки звуком составляет приблизительно от 50000 приблизительно до 200000, например, приблизительно от 60000 приблизительно до 150000 или приблизительно от 70000 приблизительно до 125000. Однако в некоторых вариантах осуществления, например, после экстенсивной обработки звуком, среднечисловая молекулярная масса может составлять менее чем приблизительно 10000 или даже менее чем приблизительно 5000.

В некоторых вариантах осуществления второй материал может иметь уровень окисления (O_2), который выше уровня окисления (O_1) первого материала. Более высокий уровень окисления материала может способствовать его диспергируемости, способности к набуханию и/или растворимости, что дополнительно увеличивает восприимчивость материала к химической, ферментативной или микробной атаке. В некоторых вариантах осуществления для повышения уровня окисления второго материала по отношению к первому материалу обработку звуком выполняют в окислительной среде, и получают второй материал, который окислен больше, чем первый материал. Например, второй материал может содержать больше гидроксильных групп, альдегидных групп, кетогрупп, сложноэфирных групп или групп карбоновых кислот, которые могут повышать его гидрофильность.

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

В других вариантах осуществления среда для обработки звуком является неводной. Например, об-

работку звуком можно выполнять в углеводороде, например, в толуоле или гептане, простом эфире, например, диэтиловом эфире или тетрагидрофуране, или даже в сжиженном газе, таком как аргон, ксенон или азот.

Пиролиз

Одну или несколько последовательностей обработки пиролизом можно использовать для переработки углеродсодержащих материалов из широкого спектра различных источников, чтобы извлечь полезные вещества из материалов и чтобы предоставить частично расщепленные материалы, которые выполняют функцию входного вещества для дальнейших стадий и/или последовательностей переработки. Исходные материалы с более высокими уровнями лигнина, как правило, требуют более высокой температуры, более длительного времени воздействия и/или введения более высоких уровней кислорода в процессе пиролиза.

В одном примере первый материал, который содержит целлюлозу с первой среднечисловой молекулярной массой (M_{N1}) подвергают пиролизу, например, посредством нагревания первого материала в трубчатой печи (в присутствии или отсутствии кислорода), чтобы предоставить второй материал, который содержит целлюлозу со второй среднечисловой молекулярной массой (M_{N2}), которая ниже первой среднечисловой молекулярной массы. Второй материал (или первый и второй материал в определенных вариантах осуществления) объединяют с микроорганизмом (с использованием кислотного или ферментативного гидролиза или без него), который может использовать второй и/или первый материал для получения топлива, которое представляет собой или содержит водород, спирт (например, этанол или бутанол, такой как *n*-, втор- или *t*-бутанол), органическую кислоту, углеводород или любые их смеси.

Поскольку второй материал содержит целлюлозу с пониженной молекулярной массой по отношению к первому материалу, а также в некоторых случаях с пониженной кристалличностью, второй материал, как правило, является более диспергируемым, способным к набуханию и/или растворимым в растворе, содержащем микроорганизм, например, в концентрации более чем 10^6 микроорганизмов/мл. Эти свойства делают второй материал более восприимчивым к химической, ферментативной и/или микробной атаке по отношению к первому материалу, что может значительно усовершенствовать скорость получения и/или получаемый объем желаемого продукта, например, этанола. Пиролиз также может стерилизовать первый и второй материалы.

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

В некоторых случаях второй материал содержит целлюлозу, кристалличность (C_2) которой ниже кристалличности (C_1) целлюлозы в первом материале. Например, (C_2) может быть ниже (C_1) более чем приблизительно на 10%, например, на 15, 20, 25, 30, 35, 40 или даже более чем приблизительно на 50%.

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

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

В некоторых вариантах осуществления второй материал может иметь уровень окисления (O_2), который выше уровня окисления (O_1) первого материала. Более высокий уровень окисления материала может способствовать его диспергируемости, способности к набуханию и/или растворимости, что дополнительно увеличивает восприимчивость материалов к химической, ферментативной или микробной атаке. В некоторых вариантах осуществления для повышения уровня окисления второго материала по отношению к первому материалу пиролиз выполняют в окислительной среде и получают второй материал, который окислен больше, чем первый материал. Например второй материал может содержать больше гидроксильных групп, альдегидных групп, кетогрупп, сложноэфирных групп или групп карбоновых кислот, которые могут увеличивать его гидрофильность.

В некоторых вариантах осуществления пиролиз материалов происходит непрерывно. В других вариантах осуществления материал пиролизуют в течение предварительно определенного времени, и оставляют остывать в течение второго предварительно определенного времени прежде, чем снова проводить пиролиз.

Окисление

Одну или несколько последовательностей окислительной обработки можно использовать для переработки углеродсодержащих материалов из широкого спектра различных источников, чтобы извлечь полезные вещества из материалов и чтобы предоставить частично расщепленный и/или измененный материал, который выполняет функцию входного вещества для дальнейших стадий и/или последовательностей переработки. Условия окисления будут меняться в зависимости от содержания лигнина в исходном материале, при этом более высокая степень окисления, как правило, предпочтительна для исходных материалов с более высоким содержанием лигнина.

В одном способе первый материал, который содержит целлюлозу с первой среднечисловой молекулярной массой (M_{N1}) и с первым содержанием кислорода (O_1), окисляют, например, посредством нагревания первого материала в потоке воздуха или обогащенного кислородом воздуха, чтобы предоставить второй материал, который содержит целлюлозу со второй среднечисловой молекулярной массой (M_{N2}) и со вторым содержанием кислорода (O_2), превышающим первое содержание кислорода (O_1).

Такие материалы также можно комбинировать с твердым веществом и/или жидкостью. Жидкость и/или твердое вещество может содержать микроорганизм, например, бактерию, и/или фермент. Например, бактерия и/или фермент может действовать на целлюлозный или лигноцеллюлозный материал для получения топлива, такого как этанол, или побочного продукта, такого как белок. Виды топлива и побочные продукты описаны в "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES", USSN 11/453951, которая подана 15 июня 2006 г. Полное содержание каждой из указанных выше заявок включено в настоящий документ в качестве ссылки.

В некоторых вариантах осуществления вторая среднечисловая молекулярная масса не более чем на 97% ниже первой среднечисловой молекулярной массы, например не более чем на 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12,5, 10,0, 7,5, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5, 2,0 или не более чем на 1,0% ниже первой среднечисловой молекулярной массы. Количество снижения молекулярной массы будет зависеть от применения. Например, в некоторых предпочтительных вариантах осуществления, которые предусматривают композиты, вторая среднечисловая молекулярная масса по существу равна первой среднечисловой молекулярной массе. В других применениях, таких как получение этанола или другого топлива или побочного продукта, как правило, предпочтительным является более высокое количество снижения молекулярной массы.

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

В некоторых вариантах осуществления второе содержание кислорода составляет по меньшей мере приблизительно на 5% выше первого содержания кислорода, например на 7,5% выше, 10,0% выше, 12,5% выше, 15,0% выше или 17,5% выше. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления второе содержание кислорода по меньшей мере приблизительно на 20,0% выше первого содержания кислорода первого материала. Содержание кислорода измеряют посредством элементарного анализа, подвергая пиролизу образец в печи при 1300°C или выше. Подходящим элементарным анализатором является анализатор LECO CHNS-932 с печью для высокотемпературного пиролиза VTF-900.

Как правило, окисление материала происходит в окислительной среде. Например, окисление можно вызвать или содействовать ему посредством пиролиза в окислительной среде, например, в воздухе или обогащенном агроном воздухе. Чтобы содействовать окислению, в материал перед окислением или во время него можно добавлять различные химические средства, такие как окислители, кислоты или основания. Например, перед окислением можно добавлять пероксид (например, бензоилпероксид).

В некоторых окислительных способах понижения неподатливости исходного материала, получаемого из биомассы, используют реакции Фентона. Такие способы раскрыты, например, в предварительной заявке США № 61/139473, которая подана 19 декабря 2006 г., полное раскрытие которой включено в настоящий документ в качестве ссылки.

Образцовые окислители включают пероксиды, такие как пероксид водорода и бензоилпероксид, персульфаты, такие как персульфат аммония, активные формы кислорода, такие как озон, перманганаты, такие как перманганат калия, перхлораты, такие как перхлорат натрия, и гипохлориты, такие как гипохлорит натрия (хозяйственный отбеливатель).

В некоторых ситуациях pH поддерживают равным или ниже чем приблизительно 5,5 во время контакта, например, между 1 и 5, между 2 и 5, между 2,5 и 5 или между приблизительно 3 и 5.

Условия также могут включать период контакта между 2 и 12 ч, например между 4 и 10 ч или меж-

ду 5 и 8 ч. В некоторых случаях, условия включают температуру, не превышающую 300°C, например, не превышающую 250, 200, 150, 100 или 50°C. В конкретных желательных случаях, температура остается, по существу, равной температуре окружающей среды, например, равной или приблизительно равной 20-25°C.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления один или несколько окислителей применяют к первому целлюлозному или лигноцеллюлозному материалу и одно или несколько соединений в виде газа, например, посредством генерации озона *in situ* облучением первого целлюлозного или лигноцеллюлозного материала и одного или нескольких соединений через воздух с использованием пучка частиц, таких как электроны.

В конкретных предпочтительных вариантах осуществления первый целлюлозный или лигноцеллюлозный материал сначала диспергируют в воде или водной среде, которая содержит одно или несколько соединений, диспергированных и/или растворенных в ней, воду удаляют после времени набухания (например, несвязанную или свободную воду удаляют фильтрованием), и затем один или несколько окислителей применяют к комбинации в виде газа, например, посредством генерации озона *in situ* облучением первого целлюлозного или лигноцеллюлозного и одного или нескольких соединений через воздух с использованием пучка частиц, таких как электроны (например, которые ускоряют посредством разности потенциалов между 3 и 10 МэВ). Набухание может раскрыть внутренние части для окисления.

В некоторых вариантах осуществления смесь содержит одно или несколько соединений и один или несколько окислителей, и молярное отношение одного или нескольких соединений к одному или нескольким окислителям составляет приблизительно от 1:1000 приблизительно до 1:25, например, приблизительно от 1:500 приблизительно до 1:25 или приблизительно от 3:100 приблизительно до 1:25.

В некоторых желательных вариантах осуществления смесь дополнительно содержит один или несколько гидрохинонов, таких как 2,5-диметоксигидрохинон (ДМГХ) и/или один или несколько бензохинонов, таких как 2,5-диметокси-1,4-бензохинон (ДМБХ), которые могут способствовать реакциям с переносом электронов.

В некоторых желательных вариантах осуществления один или несколько окислителей генерируют электрохимическим способом *in situ*. Например, пероксид водорода и/или озон можно получить электрохимическим способом внутри контактного или реакционного сосуда.

Другие процессы для повышения растворимости, понижения неподатливости или функционализации

Любые процессы из этого параграфа можно использовать отдельно от любых процессов, описанных в настоящем документе или в сочетании с любыми процессами, описанными в настоящем документе (в любом порядке): паровой взрыв, обработка кислотой (включая обработку концентрированной или разведенной кислотой с использованием неорганических кислот, таких как серная кислота, соляная кислота, и органических кислот, таких как трифторуксусная кислота), обработка основанием (например, обработка известью или гидроксидом натрия), обработка УФ, обработка шнековым экструдером (см., например, патентную заявку США с серийным № 61/073530, которая подана 18 ноября 2008 г., обработка растворителем (например, обработка ионными жидкостями) и низкотемпературный размол (см., например, патентную заявку США с серийным N 61/081709).

Термохимическое превращение

Процесс термохимического превращения включает изменение молекулярных структур углеродсодержащего материала при повышенных температурах. Конкретные примеры включают газообразование, пиролиз, риформинг, частичное окисление и их смеси (в любом порядке).

Газообразованием превращают углеродсодержащие материалы в синтез-газ (синтетический газ), который может содержать метанол, монооксид углерода, диоксид углерода и водород. Многие микроорганизмы, такие как ацетогены или гомоацетогены, способны использовать синтетический газ из термохимического превращения биомассы для получения продукта, который содержит спирт, карболовую кислоту, соль карбоновой кислоты, сложный эфир карбоновой кислоты или смесь любых этих веществ. Газообразование в биомассе (например, целлюлозных или лигноцеллюлозных материалах) можно выполнять различными способами. Например, газообразование можно выполнить, используя поэтапный паровой риформинг с использованием реактора с псевдоожиженным слоем, в котором углеродистый материал сначала пиролизуют в отсутствие кислорода, а затем пары пиролиза риформируют в синтез-газ с использованием пара, который предоставляет дополнительный водород и кислород. В таком способе технологическое тепло поступает от горящего угля. В другом способе используют реактор со шнековым буром, в который влагу (и кислород) вводят на этапе пиролиза, а технологическое тепло образуется при сгорании некоторой части газа, полученного на последнем этапе. В другом способе используют риформинг с газификацией в потоке, в котором как внешний пар, так и воздух вводят в одноэтапном газообразовательном реакторе. В частичном окислительном газообразовании чистый кислород используют без пара.

Получение топлива, кислот, сложных эфиров и/или других продуктов

Типичные ресурсы, получаемые из биомассы, содержат целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, а также в меньших количествах белки, экстрагируемые вещества и минералы. После выполнения одной

или нескольких стадий переработки биомассы, рассмотренных выше, сложные углеводы, содержащиеся в фракциях целлюлозы и гемицеллюлозы, можно переработать в сбраживаемые сахара, необязательно наряду с кислотным или ферментативным гидролизом. Высвобожденные сахара, можно превратить в различные продукты, такие как спирты или органические кислоты. Полученный продукт зависит от используемого микроорганизма и условий, в которых проводят биологическую переработку.

Таким образом, материал из биомассы можно обработать для понижения его неподатливости, используя любой один или несколько способов обработки, описанных в настоящем документе, например, с использованием одного или нескольких из излучения, обработки звуком/пиролиза/окисления и парового взрыва, и затем по меньшей мере часть обработанной таким образом биомассы можно превратить с использованием микроорганизма для получения продукта, который содержит одно или несколько из спирта, карбоновой кислоты, соли карбоновой кислоты, сложный эфир карбоновой кислоты или смесь любых этих веществ. Затем этот продукт можно ацидифицировать, этерифицировать и/или гидрогенировать, для получения конечного продукта, например, этанола. В некоторых случаях для повышения эффективности превращения можно использовать ацетогены или гомоацетогены, которые способны использовать синтетический газ из процесса термохимического превращения.

Как правило, группы карбоновых кислот в этих продуктах понижают pH ферментационного раствора, который имеет тенденцию к ингибированию ферментации с использованием некоторых микроорганизмов, таких как *Pichia stipitis*. Таким образом, в некоторых случаях желательно добавлять основание и/или буфер перед ферментацией или во время нее, чтобы поднять pH раствора. Например, гидроксид натрия или известь можно добавить в ферментационную среду, чтобы поднять pH среды до диапазона, который оптимален для используемого микроорганизма.

Подходящие способы биологической переработки раскрыты, например, в предварительной заявке США № 61/147377, которая подана 26 января 2009 г., полное раскрытие которой включено в настоящий документ в качестве ссылки.

Как правило, различные микроорганизмы могут продуцировать множество полезных продуктов, таких как топливо, посредством воздействия, например, ферментации обработанных углеродсодержащих материалов.

Микроорганизм может представлять собой природный микроорганизм или искусственно созданный микроорганизм. Например, микроорганизм может представлять собой бактерию, например, целлюлолитическую бактерию, гриб, например, дрожжи, растение или простейшее, например водоросли, протозойные или грибоподобное простейшее, например миксомицет. При совместимости организмов можно использовать смеси организмов.

Микроорганизм может представлять собой аэробный или анаэробный организм. Микроорганизм может представлять собой гомоферментативный микроорганизм (продуцирует один или по существу один конечный продукт). Микроорганизм может представлять собой гомоацетогенный микроорганизм, гомомолочный микроорганизм, пропионовокилую бактерию, маслянокислую бактерию, янтарнокислую бактерию или 3-гидроксипропионовокилую бактерию. Микроорганизм может относиться к роду, выбранному из группы *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Moorella*, *Thermoanaerobacter*, *Propionibacterium*, *Propionispora*, *Anaerobiospirillum* и *Bacteriodes*. В конкретных случаях микроорганизм может представлять собой *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium butyricum*, *Moorella thermoacetica*, *Thermoanaerobacter kivui*, *Lactobacillus delbrukii*, *Propionibacterium acidipropionici*, *Propionispora arboris*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Bacteriodes amylophilus* или *Bacteriodes ruminicola*. Например, используемый микроорганизм может представлять собой рекомбинантный микроорганизм, сконструированный для получения желаемого продукта, такой как рекомбинантная *Escherichia coli*, трансформированная с использованием одного или нескольких генов, способных кодировать белки, которые управляют образованием желаемого продукта (см., например, патент США № 6852517, который выдан 8 февраля 2005 г.).

Бактерии, которые ферментируют биомассу в этанол и другие продукты, включают, например, *Zygomonas mobilis* и *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, выше). Leschine et. al. (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160) выделенные анаэробные, мезофильные, целлюлолитические бактерии из лесной почвы, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., которые превращают целлюлозу в этанол.

Ферментацию биомассы в этанол и другие продукты можно осуществлять с использованием определенных типов термофильных или генноинженерных микроорганизмов, например, виды *Thermoanaerobacter*, включая *T. mathranii*, и виды дрожжей, такие как виды *Pichia*. Примером штамма *T. mathranii* является АЗМ4, который описан авторами Sonne-Hansen et al. (Applied Microbiology and Biotechnology 1993, 38, 537-541) или Ahring et al. (Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119).

Чтобы способствовать разрушению материалов, которые содержат целлюлозу, (обработанных любым способом, описанным в настоящем документе или даже необработанных), можно использовать один или несколько ферментов, например, целлюлолитический фермент. В некоторых вариантах осуществления материалы, которые содержат целлюлозу, сначала обрабатывают ферментом, например, посредством объединения материала и фермента в водном растворе. Затем этот материал можно объединить с любым микроорганизмом, описанным в настоящем документе. В других вариантах осуществления материалы,

которые содержат целлюлозу, один или несколько ферментов и микроорганизм объединяют одновременно, например, посредством объединения в водном растворе.

Как правило, ферментацию проводят в водную среду для выращивания, которая может содержать источник азота или другой источник питательных веществ, например, мочевины, наряду с витаминами и микроэлементами и металлами. Как правило, предпочтительно, чтобы среда для выращивания была стерильна или по меньшей мере обладала малой микробной нагрузкой, например, малым количеством бактерий. Стерилизацию среды для выращивания можно выполнить любым желаемым способом. Однако в предпочтительных реализациях стерилизацию выполняют облучением среды для выращивания или отдельных компонентов среды для выращивания перед смешиванием. Чтобы минимизировать потребление энергии и итоговую стоимость, дозировка излучения, как правило, имеет минимальное возможное значение, которое при этом позволяет получать достаточные результаты. Например, во многих случаях сама среда для выращивания или компоненты среды для выращивания можно обработать дозой излучения менее чем 5 Мрад, например менее чем 4, 3, 2 или 1 Мрад. В конкретных случаях среду для выращивания обрабатывают дозой между приблизительно 1 и 3 Мрад.

Другие варианты осуществления

Описано множество вариантов осуществления. Тем не менее понятно, что можно выполнять различные модификации, не отступая от сущности и объема раскрытия.

Несмотря на то, что можно выполнять все процессы, описанные в настоящем документе, в одном физическом местоположении, в некоторых вариантах осуществления процессы выполняют в нескольких местах и/или могут выполнять во время транспортировки.

Лигнин, высвобожденный в любом процессе, описанном в настоящем документе, можно собрать и использовать. Например, когда лигнин выделили, его можно использовать в качестве пластмассы, или его можно синтетическим путем усовершенствовать до других пластмасс. В некоторых случаях его можно использовать в качестве источника энергии, например сжигать для предоставления тепла. В некоторых случаях его также можно превратить в лигносульфонаты, которые можно использовать в качестве связующих средств, дисперсантов, эмульсификаторов или в качестве секвестрантов. Измерение содержания лигнина в начальном исходном материале можно использовать в управлении процессом в таких процессах сбора лигнина.

При использовании в качестве связующего средства лигнин или лигносульфонат можно использовать, например, в угольных брикетах, в керамике, для связывания технического углерода, для связывания удобрений и гербицидов, в качестве подавителя пылеобразования, в получении фанеры и древесностружечных плит, для связывания животных кормов, в качестве связующего средства для стекловолокна, в качестве связующего средства в линолеумной пасте и в качестве стабилизатора грунта.

В качестве дисперсанта лигнин или лигносульфонаты можно использовать, например, в бетонных смесях, глине и керамике, красителях и пигментах, дублении кожи и в гипсовых панелях.

В качестве эмульсификатора лигнин или лигносульфонаты можно использовать, например, в асфальте, пигментах и красителях, местицидах и парафиновых эмульсиях.

В качестве секвестранта лигнин или лигносульфонаты можно использовать, например, в миконутриентных системах, чистящих соединениях и системах обработки воды, например, для систем котлов и систем охлаждения.

В целом, в качестве источника тепла лигнин обладает более высоким энергосодержанием, чем голоцеллюлоза (целлюлоза и гемицеллюлоза), поскольку он содержит больше углерода, чем гомоцеллюлоза. Например, энергосодержание сухого лигнина может составлять приблизительно 11000-12500 британских тепловых единиц на фунт по сравнению с 7000-8000 британских тепловых единиц на фунт голоцеллюлозы. По существу, можно повышать плотность лигнина и превращать его в брикеты и гранулы для сжигания. Например, лигнин можно превращать в гранулы любым способом, описанным в настоящем документе. Для замедления горения гранулы или брикета в лигнине можно создать поперечные связи, например, применяя дозу излучения между приблизительно 0,5 и 5 Мрад. Создание поперечных связей позволяет получить более медленно горящий форм-фактор. Форм-фактор, такой как гранулы или брикет, можно превратить в "синтетический уголь" или древесный уголь посредством пиролиза в отсутствие воздуха, например, при температуре между 400 и 950°C. Перед пиролизом желательно создать поперечные связи в лигнине для сохранения структурной целостности.

Таким образом, другие варианты осуществления входят в объем следующей формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения по меньшей мере одного сахара из лигноцеллюлозной биомассы, обрабатываемой пучком электронов, включающий в себя:

(a) определение содержания лигнина в целлюлозном или лигноцеллюлозном исходном материале, получаемом из биомассы;

(b) окисление исходного материала, получаемого из биомассы, посредством облучения исходного материала, получаемого из биомассы, пучком электронов в присутствии воздуха, причем дозировка об-

лучения, доставляемая к указанному материалу, составляет от 0,1 до 5,0 Мрад на 1 мас.% лигнина в лигноцеллюлозном материале, обеспечивая тем самым окисление исходного материала, получаемого из биомассы, таким образом, что на нем образуется множество боковых групп карбоновых кислот;

(с) смешивание окисленного исходного материала, получаемого из биомассы, в текучей среде, которая содержит воду, чтобы предоставить дисперсию окисленного исходного материала, получаемого из биомассы, с первым рН; и

(d) введение осаживающего средства и основания в дисперсию,

причем указанное осаживающее средство осаживает окисленный материал с получением таким образом по меньшей мере одного сахара; и

причем введение указанного основания повышает рН дисперсии до второго рН, превышающего первый рН, обеспечивая тем самым по меньшей мере один растворенный сахар.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что первый рН имеет значение между 2,5 и 4,5.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что второй рН имеет значение между 5 и 7.

4. Способ по п.1, дополнительно включающий приведение по меньшей мере одного растворенного сахара в контакт с микроорганизмом.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что приведение в контакт включает приведение сахарсодержащей дисперсии в контакт с микроорганизмом при культуральных условиях, достаточных для получения из неё спирта.

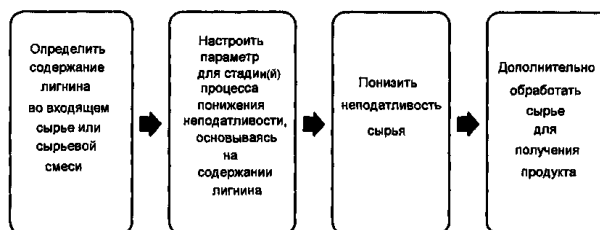
6. Способ по п.4, отличающийся тем, что приведение в контакт включает приведение сахарсодержащей дисперсии в контакт с микроорганизмом при культуральных условиях, достаточных для получения из неё топлива, при этом осаживаемый материал представляет собой полученное контактированием топливо.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что приведение в контакт включает приведение сахарсодержащей дисперсии в контакт с микроорганизмом при культуральных условиях, достаточных для получения из неё карбоновой кислоты, сложного эфира карбоновой кислоты, соли карбоновой кислоты или их смеси.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что осаживающее средство содержит целлюлазу.



Фиг. 1



Фиг. 1А



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2