



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119962** (13) **C2**  
(51) МПК  
**C12P 7/10** (2006.01)  
**C12P 19/02** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2013 10036</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>14.02.2012</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.09.2019</b></p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>61/442,781</b></p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>14.02.2011</b></p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>US</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>25.10.2013, Бюл.№ 20</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.09.2019, Бюл.№ 17</b></p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ <b>PCT/US2012/025023, 14.02.2012</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Медофф Маршалл (US), Мастерман Томас (US)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>КСІЛЕКО, ІНК.,</b> 360 Audubon Road, Wakefield, MA 01880, United States of America (US)</p> <p>(74) Представник: <b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2009/155601 A2, 23.12.2009 US 2010/200806 A1, 12.08.2010 US 2003/217383 A1, 20.11.2003 US 2010/229256 A1, 09.09.2010 US 7402428 B2, 22.07.2008 WO 2009/134791 A2, 05.11.2009 US 2009/0203079 A1, 13.08.2009 CHEN FANG ET AL "Lignin modification improves fermentable sugar yields for biofuel production", NATURE BIOTECHNOLOGY, NATURE PUBLISHING GROUP, NEW YORK, NY, US, vol. 25, no. 7, 01.07.2007, pages 759 - 761 PARVEEN KUMAR ET AL "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production", INDUSTRIAL &amp; ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 48, no. 8, 01.01.2009, pages 3713 - 3729 BAUCHER M ET AL "'Lignin: Genetic Engineering and Impact on Pulping'", CRITICAL REVIEWS IN BIOCHEMISTRY AND MOLECULAR BIOLOGY, CRC PRESS, BOCA RATON, FL, US, vol. 38, 01.01.2003, pages 305 - 350 Improving the Content of Essential Amino Acids in Crop Plants: Goals and Opportunities /Sh. Ufaz, G. Galili // Plant Physiology. – 2008. – Vol. 147. – P. 954–961.</p>
---	--

**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ФЕРМЕНТОВАНОГО ПРОДУКТУ****(57) Реферат:****UA 119962 C2**

Винахід стосується способу виготовлення продукту, що включає забезпечення оцукреної сировини, одержаної принаймні частково з рослини, яка була генетично модифікована для забезпечення підвищеного рівня поживних речовин, вибраних із групи, яка включає жирні кислоти, гліцерин, полігідроксіалканоат, амінокислоти, білки, вітаміни та їх суміші, по відношенню до рослини дикого типу, де сировина була опромінена електронним пучком при нормі дози принаймні 0,25 Мрад у секунду, і приведення в контакт оцукреної сировини з мікроорганізмом для ферментації оцукреної сировини, де ферментація є посиленою завдяки підвищеному рівню поживних речовин в оцукреній сировині, одержаній із генетично модифікованих рослин.

## СПОРІДНЕНІ ЗАЯВКИ

Ця заявка претендує на пріоритет попередньої заявки США, серійний номер 61/442781, поданої 14 лютого 2011 року. Повний опис цієї попередньої заявки включений сюди шляхом посилання.

## 5 РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Целюлозні й лігноцелюлозні матеріали одержують, переробляють і використовують в великих кількостях у низці застосувань. Часто такі матеріали використовують один раз, а потім викидають як відходи або просто їх вважають відходами матеріалів, наприклад, макуха, тирса й солома. У деяких випадках целюлозні й лігноцелюлозні матеріали одержують шляхом

10 вирощування й збору врожаю рослин.

## СУТНІСТЬ ВІНАХОДУ

В основному, даний винахід стосується використання й/або переробки сировинних матеріалів, наприклад, целюлозних і/або лігноцелюлозних сировинних матеріалів, включаючи рослини, що були модифіковані відносно їхніх диких типів, наприклад, генетично модифіковані

15 забезпечують матеріали, що можна легко утилізувати за допомогою різноманітних мікроорганізмів з одержанням корисних напівпродуктів і продуктів, наприклад, енергії, палива, харчових продуктів або матеріалу.

В одному аспекті винахід стосується способів виробництва продуктів, що включають фізичну обробку целюлозної, лігноцелюлозної й/або крохмалистої сировини, одержаної щонайменше частково з рослини, що була модифікована відносно дикого типу даного виду рослини, наприклад, рослини, що була генетично модифікована. У деяких варіантах втілення винаходу використовували повністю всю рослину. У певних варіантах втілення винаходу використовували частину рослини.

Деякі втілення винаходу включають одну або більше з наступних особливостей. Вихідна сировина може включати рослину, що має рекомбінантну ДНК і/або рекомбінантні гени. Модифікована рослина може експресувати один або більше рекомбінантних матеріалів, наприклад, білок, полімер і/або макромолекулу. Спосіб може додатково включати одержання із сировини таких матеріалів, як фармацевтичні препарати, нутрицевтики, білки, жири, вітаміни, масла, волокна, мінерали, цукри, вуглеводи й спирти. Сировина може включати поживні залишки, наприклад, кукурудзяні качани й/або кукурудзяну соломку, пшеничну соломку або сировина може бути генетично модифікованою рослиною кукурудзи, пшениці або сої. Спосіб може додатково включати обробку сировини організмом і/або ензимом, що у деяких випадках виробляє цукор, наприклад, у формі розчину або суспензії. У деяких випадках цукор можна ферментувати. Фізична обробка може включати опромінення сировини. У деяких варіантах втілення винаходу опромінена сировина може бути використана як їстівний матеріал, наприклад, як їжа для тварин. При бажанні ензим, такий як целюлоза, можна додати до їстівного матеріалу, наприклад, щоб підвищити харчову цінність.

Опромінення в деяких випадках можна здійснювати, використовуючи один або більше електронно-променевих пристроїв. У деяких випадках опромінення включає застосування до сировини радіації сумарної дози від приблизно 5 Мрад до приблизно 50 Мрад. Опромінення може стерилізувати матеріал перед подальшою обробкою й зберігання до використання. У кращих варіантах втілення винаходу опромінення знижує стійкість сировини до розкладання.

Рослина може бути модифікована, наприклад, з модифікацією, що включає підвищену стійкість до комах, грибкових захворювань та до інших шкідників і збудників хвороб; підвищену толерантність до гербіцидів; підвищену посухостійкість; розширений температурний діапазон; поліпшену толерантність до бідного ґрунту; підвищену стабільність або строк зберігання; підвищену врожайність; укрупнення розміру плода; більш сильні стебла; підвищену стійкість до розтріскування; скорочений строк дозрівання до збору врожаю; більш рівномірне проростання в часі; підвищене або змінене виробництво крохмалю; підвищене виробництво поживних речовин, таких як підвищене виробництво стероїду, стеролу, гормону, жирної кислоти, гліцерину, полігідроксиалканоату, амінокислоти, вітаміну й/або білку; змінений зміст лігніну; підвищене розкладання целюлози, геміцелюлози й/або лігніну; включення маркера фенотипу для якісного виявлення; знижену стійкість до розкладання й підвищений фитатний метаболізм. Рослиною може бути, наприклад, генетично модифікована люцерна, картопля, буряк, кукурудза, пшениця, хлопок, рапс, рис або цукровий очерет. Сировина може включати поживні залишки модифікованої рослини, наприклад, сировина може включати кукурудзяні качани й/або кукурудзяну соломку. Рослиною може бути, наприклад, генетично модифікована рослина кукурудзи або сої або кожне з багатьох генетично модифікованих рослин, що вирощуються.

В іншому аспекті винахід стосується продукту, що містить цукор, що утворюється із сировини, одержуваної щонайменше частково, з рослини, що була модифікована відносно дикого типу виду рослини, наприклад, рослини, що була генетично модифікована.

У наступному аспекті винахід стосується продукту, що містить опромінену целюлозну або лігноцелюлозну сировину, одержану, щонайменше, частково з рослини, що була модифікована відносно дикого типу виду рослини. Продукт може додатково включати мікроорганізм і/або ензим і в деяких випадках рідке середовище.

Не дотримуючись будь-якої теорії, вважають, що використання модифікованих рослин може мати переваги перед рослиною не модифікованого дикого типу. Наприклад, підвищення стійкості до комах, грибкових захворювань і до інших шкідників і збудників хвороб; підвищену толерантність до гербіцидів; підвищену посухостійкість; розширений температурний діапазон; поліпшену толерантність до бідного ґрунту; укрупнення розміру плода; більш сильні стебла; підвищену стійкість до розтріскування; скорочений строк дозрівання до збору врожаю; більш рівномірне проростання в часі; можливість забезпечення більш високих урожаїв і більш різноманітних джерел сировини, обидві можливості можуть знизити вартість сировини на основі біомаси. В іншому прикладі підвищена стабільність або строк зберігання можуть бути перевагою для якості запасів біомаси. У якості іншого прикладу підвищене виробництво поживних речовин, наприклад, підвищене виробництво стероїду, стеролу, гормону, жирної кислоти, гліцерину, полігидроксикарбоксату, амінокислоти, вітаміну й/або білку може забезпечити продукти або напівпродукти з більш високою якістю поживних речовин, що може поліпшити процес, наприклад, ферментації, або продукт, наприклад, корм для тварин. Крім того, наприклад, більш високе або змінене виробництво крохмалю, змінений зміст лігніну; і/або підвищене розкладання целюлози, геміцелюлози й/або лігніну може знизити стійкість сировини до розкладання, що полегшує процес переробки.

Термін "рослина", використовуваний тут, стосується кожного з різних фотосинтезуючих, еукаріотичних, багатоклітинних організмів Царства рослин, включаючи, але, не обмежуючись, сільськогосподарські культури, дерева, трави й водорості.

Використовувана тут фраза "структурна модифікація" сировини означає зміну молекулярної структури сировини будь-яким шляхом, включаючи розташування хімічних зв'язків, кристалічну структуру або конформацію сировини. Зміною може бути, наприклад, зміна цілісності кристалічної структури, наприклад, шляхом мікророзриву зв'язків у межах структури, що може не виявлятися дифракційними вимірами кристалічності матеріалу. Такі зміни структурної цілісності матеріалу можна виміряти безпосередньо шляхом виміру виходу продукту при різних рівнях структурної модифікації при обробці. На додаток або як альтернатива, зміна в молекулярній структурі може включати зміну супрамолекулярної структури матеріалу, окислення матеріалу, зміну середньої молекулярної ваги, зміну середньої кристалічності, зміну площі поверхні, зміну ступеня полімеризації, зміну пористості, зміну ступеня розгалуженості, щеплення інших матеріалів, зміну розміру кристалічного домену або зміну загального розміру домена.

Якщо не зазначене інше, то всі технічні й наукові терміни, використовувані тут, мають таке ж значення, як його звичайно розуміють фахівці в галузі, до якої належить винахід. Хоча способи й матеріали, аналогічні або еквівалентні тим, що описані тут, можуть використовуватися на практиці або при перевірці цього винаходу, нижче описані підходящі способи й матеріали. Усі публікації, патенти, заявки й інші посилальні документи, вказані тут, включені сюди шляхом посилання в повному обсязі. Матеріали, способи й приклади є тільки ілюстративними й не передбачають обмеження.

Інші особливості й переваги будуть очевидні з наступного докладного опису й формули винаходу.

#### ОПИС КРЕСЛЕНЬ

На ФІГ. 1 представлена блок-схема, що показує перетворення сировини в продукти й побічні продукти.

На ФІГ. 2 представлена блок-схема, що показує обробку сировини й використання обробленої сировини у ферментації.

#### ДОКЛАДНИЙ ОПИС

Сировина, що одержують із рослин, що були модифіковані відносно дикого типу виду рослини, наприклад, шляхом генетичної модифікації або інших типів модифікації, можна переробляти для одержання корисних напівпродуктів і продуктів, таких як ті, що описані тут. Тут описані системи й способи, які можуть використовувати в якості сировини матеріали, наприклад, целюлозні й лігноцелюлозні матеріали, що легко доступні, але їх може бути складно переробляти способами, такими як ферментація. Багато з описаних тут способів можуть

ефективно знижувати рівень стійкості сировини до розкладання, полегшуючи його переробку, наприклад, шляхом біопереробки (наприклад, за допомогою будь-якого мікроорганізму, описаного тут, такого як гомоацетоген або гетероацетоген і/або будь-якого ензиму, описаного тут), термічної обробки (наприклад, газифікації або піролізу) або хімічних способів (наприклад, кислотного гідролізу або окислення). Сировину можна обробляти або переробляти, використовуючи один або більше будь-яких описаних тут способів, таких як механічна обробка, хімічна обробка, опромінення, ультразвукова обробка, окислення, піроліз або паровий вибух. Різні системи й способи обробки можна використовувати в комбінації з двох, трьох або навіть чотирьох або більше з цих технологій або інших, описаних тут і де-небудь ще.

На додаток до зниження стійкості до розкладання вищеописані способи також можуть стерилізувати лігноцелюлозну або целюлозну сировину. Це може бути переважним, оскільки сировина може бути заражена, наприклад, бактерією, дріжджовим мікроорганізмом, комахою й/або грибом, які можуть впливати на подальші обробки й/або передчасно розкласти матеріали.

Сировинні матеріали, такі як целюлозні й лігноцелюлозні сировинні матеріали, можуть бути отримані з рослин, що були модифіковані відносно дикого типу виду. Такі модифікації можна здійснювати, наприклад, кожним зі способів, описаних в будь-якому патенті або патентній заявці, на які тут посилаються. Як інший приклад, рослини можуть бути модифіковані за допомогою ітеративних етапів селекції та відбору, щоб одержати бажані характеристики в рослині. Крім того, рослини могли мати генетичний матеріал, що був вилучений, модифікований, подавлений і/або доданий відносно дикого типу виду. Наприклад, генетично модифіковані рослини можна одержувати за допомогою способів створення рекомбінантних ДНК, де генетичні модифікації включають уведення або модифікацію специфічних генів материнських видів або, наприклад, шляхом трансгенної селекції, де специфічний ген або гени вводять у рослину з інших видів рослини й/або бактерії. Інший шлях створення генетичної варіації полягає в селекції шляхом мутації, де нові алелі штучно створюють із ендегенних генів. Штучні гени можуть бути створені різними шляхами, включаючи обробку рослини або насіння, наприклад, хімічними мутагенами (наприклад, шляхом використання алкілюючих агентів, епоксидів, алкалоїдів, пероксидів, формальдегіду), шляхом опромінення (наприклад, рентгенівськими променями, гамма-випромінюванням, нейтронами, бета-частинками, альфа-частинками, протонами, дейтронами, УФ-випромінюванням), шляхом температурного шоку або за допомогою іншого зовнішнього стресу й послідовних селекційних способів. Інші способи забезпечення модифікованих генів реалізують через внесення помилок за допомогою ПЦР (полімеразної ланцюгової реакції) і перестановкою в ДНК, що супроводжуються вставкою бажаної модифікованої ДНК у бажану рослину або насіння. Способи введення бажаної генетичної зміни в насіння або рослину включають, наприклад, використання бактеріального носія, біолістіку, осадження фосфату кальцію, електропорацію, сплайсинг генів, пригнічення експресії генів, липофекцію, мікроін'єкції й вірусні носії.

Сировина може бути одержана з рослини, що включає, але не обмежуючись їм, канолу, крамбе, кокосовий горіх, маїс, гірчицю, касторовий біб, кунжут, насіння хлопку, лляне насіння, сою, *Arabidopsis phaseolus*, арахіс культурний, люцерну, пшеницю, рис, овес, сорго, рапс, жито, пшеницю *Triticum*, просо, овсяницю, райграс, цукровий очерет, журавлину, папайю, банан, сафлор, олійні пальми, льон, диню канталупу, яблуко, огірок, дендробіум, гладіолус, хризантему, лілейні, хлопок, евкаліпт, соняшник, капусту польову, рапс, газонну траву, просо прутковидне, спартину витончену, цукровий буряк, каву, дикий ямс, акацію, абрикос, артишок, руколу, спаржу, авокадо, ячмінь, боби, буряк, ожину, лохину, броколі, брюссельську капусту, кочанну капусту, канталупу, моркву, маніоку, кольорову капусту, селеру, вишню, кінзу, кlementину, кукурудзу, хлопок, дугласову ялицю, бамбук, морську водорість, водорості, баклажан, ендивій, салат ескаріол, фенхель, інжир, лісове дерево, горлянку звичайну, виноград, грейпфрут, диню мускатну білу, хикаму, ківі, латук, лук-порей, лимон, лайм, сосну ладанну, манго, диню, гриби, горіх, овес, окру, лук, апельсин, петрушку, горох, персик, грушу, перець, хурму, сосну, ананас, банан овочевий, сливу, гранат, тополю, картоплю, рис посівний, гарбуз, айву, сосну променисту, салат радиччіо, редис, малину, жито, південну сосну, сою, шпинат, сквош, суницю, солодку картоплю, ликвідамбар, мандарин, чай, тютюн, томат, кавун, пшеницю, ямс, цукіні або суміш із них. Переважно, щоб сировинний матеріал, здобутий з рослини, був непридатним для вживання людиною, наприклад, деревина, сільськогосподарські відходи, трави, такі як просо прутковидне або міскантус, рисова лушпайка, макуха, хлопок, джут, конопля, льон, бамбук, сизаль, абака, солома, кукурудзяні качани, кукурудзяна солома, сіно, кокосові волокна, морські водорості, водорості і їх суміші.

Переваги модифікації рослини включають, наприклад, підвищену стійкість до комах, грибкових захворювань і до інших шкідників і збудників хвороб; підвищену толерантність до гербіцидів; підвищену посухостійкість; розширений температурний діапазон; поліпшену толерантність до бідного ґрунту; підвищену стабільність або строк зберігання; підвищену  
 5 врожайність; укрупнення розміру плода; більш сильні стебла; підвищену стійкість до розтріскування; скорочений строк дозрівання до збору врожаю; більш рівномірне проростання в часі; підвищене або змінене виробництво крохмалю; підвищене виробництво поживних речовин, таких як підвищене виробництво стероїду, стеролу, гормону, жирної кислоти, гліцерину, полігідроксиалканоату, амінокислоти, вітаміну й/або білку; змінений зміст лігніну; підвищене  
 10 розкладання целюлози, геміцелюлози й/або лігніну; включення маркера фенотипу для якісного виявлення (наприклад, кольору шкірочки насіння) і змінений зміст фитату. Будь-який сировинний матеріал, отриманий з цих модифікованих рослин, також може мати корисні характеристики з урахуванням цих переваг. Наприклад, сировинний матеріал, такий як лігноцелюлозний матеріал, може мати підвищений строк зберігання, легше оброблятися, мати  
 15 більш високий коефіцієнт перетворення земля-енергія й/або мати кращі поживні характеристики стосовно мікробів, що використовують для переробки лігноцелюлозного матеріалу. На додаток, будь-який сировинний матеріал, здобутий з таких рослин, може бути менш дорогим і/або більш щедрим. У деяких випадках модифіковані рослини можна вирощувати в більш різноманітних кліматичних зонах і/або типів ґрунтів, наприклад, на маргінальних або виснажених ґрунтах.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин, що мають підвищену стійкість до захворювань. Наприклад, картопля, що має менше симптомів від зараження грибковим патогеном *Phytophthora infestans*, обговорюється в патенті США No. 7122719. Можливою перевагою такої стійкості є те, що врожайність, якість і строк зберігання сировинних матеріалів можуть бути поліпшені.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин з підвищеною стійкістю до паразитів, наприклад, шляхом генів, що кодуєть вироблення δ-ендотоксинів, як описано в патенті США No. 6023013. Можливою перевагою такої стійкості є те, що врожайність, якість і строк зберігання сировинних матеріалів можуть бути поліпшені.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин з підвищеною стійкістю до гербіцидів. Наприклад, люцерна J-101, як описано в патенті США No. 7566817, має підвищену стійкість до глифосфатним гербіцидам. У якості наступного прикладу модифіковані рослини, описані в патенті США No. 6107549, мають підвищену стійкість до гербіцидів на основі піридину. Крім того, модифіковані рослини, описані в патенті США No. 7498429, мають підвищену стійкість до імідозолінонів. Можливою перевагою такої стійкості є те, що врожайність і якість сировинних матеріалів можуть бути поліпшені.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин, що мають підвищену стійкість до стресу (наприклад, до дефіциту води, до холоду, до жару, до солі, до пестицидів, до захворювання або до нестачі поживних речовин). Наприклад, такі рослини описані в патенті США No. 7674952. Можливою перевагою такої стійкості є те, що врожайність і якість сировинних матеріалів можуть бути поліпшені. Крім того, такі рослини можна вирощувати в несприятливих умовах, наприклад, на маргінальних або виснажених ґрунтах або в суворому кліматі.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин з поліпшеними характеристиками, такими як більший розмір плодів. Такі рослини описані в патенті США No. 7335812. Можливою перевагою такої стійкості є те, що врожайність і якість сировинних матеріалів можуть бути поліпшені.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин з поліпшеними характеристиками, такими як знижене розтріскування стручка. Такі рослини описані в патенті США No. 7659448. Можливою перевагою такої стійкості є те, що врожайність і якість сировинних матеріалів можуть бути поліпшені.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин, що мають підвищений або змінений зміст крохмалю. Такі рослини описані в патенті США No. 6538178. Можливою перевагою такої модифікації є те, що якість сировинного матеріалу може бути поліпшена.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин зі зміненим виробленням масла, жирної кислоти або гліколю. Такі рослини описані в патенті США No. 7405344. Жирні кислоти й масла є відмінними субстратами для метаболізму мікроорганізмів з виробленням енергії й можуть забезпечити перевагу глибокої переробки сировини, наприклад, до виробництва палива. Варіація в жирних кислотах і маслі також може бути перевагою в зміні в'язкості й розчинності різних компонентів під час глибокої переробки сировини. Відпрацьована сировина може мати кращу поживну суміш для використання як корму для тварин або мати  
 60 підвищену калорійність для використання як палива прямого згорання.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин зі зміненим змістом стероїду, стеролу й гормону. Такі рослини описані в патенті США No. 6822142. Можливою перевагою є те, що це може забезпечити більш поживну суміш для мікроорганізмів, що використовують у переробці сировини. Після переробки відпрацьована сировина може мати

більш поживну суміш для використання як корму для тварин.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин зі здатністю виробляти полігідроксиалканоат. Такі рослини описані в патенті США No. 6175061. Полігідроксиалканоати є корисним енергетичним і вуглецевим джерелом для різних мікроорганізмів і можуть бути корисними для мікроорганізмів, що використовують у глибокій переробці сировини. Також, оскільки полігідроксиалканоат є біорозкладаємим, він може забезпечити переваги за рахунок можливого зниження стійкості до розкладання в рослинному матеріалі після періоду старіння сировинного матеріалу, що зберігається. Після глибокої переробки відпрацьована сировина може мати більш поживну суміш для використання як корму для тварин і мати підвищену калорійність для використання як палива прямого згоряння.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин з підвищеним виробленням амінокислоти. Такі рослини описані в патенті США No. 7615621. Можливою перевагою є те, що це може забезпечити більш поживну суміш для мікроорганізмів, що використовують у переробці сировини. Після переробки відпрацьована сировина може мати більш поживну суміш для використання як корму для тварин.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин з підвищеним синтезом вітамінів. Такі рослини описані в патенті США No. 6841717. Можливою перевагою є те, що це може забезпечити більш поживну суміш для мікроорганізмів, що використовують у переробці сировини. Після переробки відпрацьована сировина може мати більш поживну суміш для використання як корму для тварин.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин, що розкладають лігнін і целюлозу в рослині після збору врожаю. Такі рослини описані в патенті США No. 7049485. Сировинні матеріали також можуть бути отримані з модифікованих рослин зі зміненим змістом лігніну. Такі рослини описані в патенті США No. 7799906. Можливою перевагою таких рослин є знижена стійкість до розкладання відносно диких типів тих же рослин.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин зі зміненим фенотипом для легкого якісного виявлення. Такі рослини описані в патенті США No. 7402731. Можливою перевагою є простота управління посівами й насіннями сільськогосподарських культур для різних продуктивних потоків, таких як біопаливо, будівельні матеріали й корм для тварин.

Сировинні матеріали можуть бути отримані з модифікованих рослин зі зниженим змістом фітату. Такі рослини описані в патенті США No. 7714187. Можливою перевагою є те, що це може забезпечити більш поживну суміш для мікроорганізмів, що використовують у переробці сировини. Після переробки відпрацьована сировина може мати більш поживну суміш для використання як корму для тварин.

Модифіковані рослини й/або рослинні матеріали й способи для створення таких модифікацій описані в патентах США й опублікованих заявках США, наведених наприкінці цього документа (відразу перед формулою винаходу), повний опис кожної з яких включений сюди шляхом посилання в повному обсязі.

#### СИСТЕМИ ДЛЯ ОБРОБКИ СИРОВИНИ

На ФІГ. 1 показаний один конкретний спосіб перетворення сировини, зокрема, сировини, отриманої щонайменше частково з модифікованого рослинного матеріалу, у корисні напівпродукти й продукти. Спосіб 10 включає первісну механічну обробку сировини (12), наприклад, для зменшення розміру сировини 110. Потім механічно оброблену сировину піддають фізичній обробці (14) з модифікацією її структури, наприклад, шляхом ослаблення або мікророзриву зв'язків у кристалічній структурі матеріалу. Потім, структурно модифікований матеріал у деяких випадках піддають додатковій механічній обробці (16). Ця механічна обробка може бути аналогічною або відмінною від первісної механічної обробки. Наприклад, первісна обробка може бути етапом зменшення розміру (наприклад, різанням) етапом, що супроводжується, різанням шляхом зсуву, у той час як додаткова обробка може бути етапом подрібнення або розмелювання.

Потім матеріал можна піддати додатковій обробці з модифікацією структури й механічній обробці, якщо додаткову структурну зміну (наприклад, зниження стійкості до розкладання) бажано виконати до наступної обробки.

Потім оброблений матеріал можна переробити шляхом основного етапу переробки 18, наприклад, шляхом цукрофікації й/або ферментації, щоб одержати напівпродукти й продукти (наприклад, енергію, паливо, продукти харчування й матеріали). У деяких випадках вихід

основного етапу представлений корисним продуктом, в інших випадках потрібна додаткова переробка шляхом етапу пост-переробки (20). Наприклад, у випадку спирту, пост-переробка може включати дистиляцію й, у деяких випадках, денатурацію.

Як описано тут, можна використовувати багато варіантів способу 10.

На ФІГ. 2 показано одна конкретна система, що використовує вищеописані етапи для обробки сировини й потім використовує оброблену сировину у ферментації, щоб одержати спирт. Система 100 включає модуль 102, у якому сировину спочатку механічно обробляють (етап 12, вище), модуль 104, у якому механічно оброблену сировину структурно модифікують (етап 14, вище), наприклад, шляхом опромінення, і модуль 106, у якому структурно модифіковану сировину піддають додатковій механічній обробці (етап 16, вище). Як описано вище, модуль 106 може бути тим же типом модуля, що й модуль 102 або модулем іншого типу. У деяких втіленнях винаходу структурно модифіковану сировину можна повернути на модуль 102 для додаткової механічної обробки, а не обробляти механічно додатково в окремому модулі 106.

Як описано тут, можна використовувати багато варіантів системи 100.

Після цих обробок, що можна повторювати стільки раз, скільки потрібно для одержання сировини з бажаними властивостями, оброблену сировину передають у систему ферментації 108. Під час ферментації можна виконувати перемішування, у цьому випадку перемішування краще виконувати відносно повільно (з низьким зсувом), щоб мінімізувати ушкодження чутливих до зсуву інгредієнтів, таких як ензими та інші мікроорганізми. У деяких варіантах втілення винаходу використовують струминне перемішування, як описано в патентах США No. 12/782694, 13/293977 і 13/293985, повний опис яких включений сюди шляхом посилання.

Звертаючись знову до ФІГ. 2, ферментація приводить до одержання сировини етанольної суміші, що надходить у прийомну ємність 110. Воду або інший розчинник й інші не етанольні компоненти видаляють із сировини етанольної суміші, використовуючи отпарну колонну 112, а потім етанол дистилюють, використовуючи вузол дистиляції 114, наприклад, ректифікаційну колонну. Дистиляція може бути вакуумною дистиляцією. І нарешті, етанол можна висушити, використовуючи молекулярні сита 116 і/або денатурувати, якщо необхідно, і вивантажити, враховуючи бажаний спосіб доставки.

У деяких випадках описані тут системи або їх компоненти можуть бути переносними, так що систему можна транспортувати (наприклад, залізницею, автомобільним або морським транспортом) від одного місця до іншого. Етапи способу можна виконувати на одному або більше місцях, у деяких випадках, один або більше етапів, можна виконувати транзитом. Такий мобільний спосіб описаний у патенті США No. 12/374549 і міжнародній заявці No. WO 2008/011598, повний опис яких включено сюди шляхом посилання.

Будь-який або все з етапів способу, описаних тут, можна виконувати при температурі навколишнього середовища. За бажанням можна здійснювати охолодження й/або нагрівання під час певних етапів. Наприклад, сировину можна охолоджувати під час механічної обробки, щоб підвищити її крихкість. У деяких варіантах втілення винаходу охолодження можна застосовувати до, під час або після первісної механічної обробки й/або наступної механічної обробки. Охолодження можна виконувати, як описано в публікації США No. 12/502629, зараз патент США No. 7900857, повний опис якого включено сюди шляхом посилання. Крім того, температуру в системі ферментації 108 можна регулювати, щоб підвищити цукрофікацію й/або ферментацію.

Окремі етапи способів, описаних вище, а також використовувані матеріали, зараз будуть описані більш докладно.

#### ФІЗИЧНА ОБРОБКА

Способи фізичної обробки можуть включати один або більше з будь-яких описаних тут, таких як механічна обробка, хімічна обробка, опромінення, ультразвукова обробка, окислення, піроліз або паровий вибух. Способи обробки можна використовувати в комбінації з двох, трьох, чотирьох або навіть усіх із цих технологій (у будь-якому порядку). Коли використовується більше, ніж один спосіб обробки, то способи можна застосовувати в той самий час або в різні часи. Інші способи, що змінюють молекулярну структуру сировини, також можна використовувати окремо або в комбінації зі способами, описаними тут.

#### Механічні обробки

У деяких випадках способи можуть включати механічну обробку сировини. Механічні обробки включають, наприклад, різання, розмелювання, пресування, дроблення, різання ножицями й рубання. Розмелювання може включати, наприклад, розмелювання у кульовому млині, розмелювання у молотовому млині, сухе або мокре розмелювання ротор/статор, розмелювання у кріомлині, розмелювання у лопатевому млині, подрібнення в ножовому млині,



подрібнення в дисковому млині, розмелювання на вальцювому млині або інші типи розмелювання. Інші механічні обробки включають, наприклад, жорнове розмелювання, дроблення, механічний розпил або розрив, шліфування або подрібнення шляхом повітряного стирання.

5 Механічна обробка може бути переважною для "відкриття", "створення напруг", розриву й розламу целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів у сировину, у результаті чого целюлоза в матеріалах стає більш сприйнятливою до розщеплення ланцюга й/або зниження кристалічності. Відкриті матеріали також можуть бути більш сприйнятливими до окислення або опромінення.

10 У деяких випадках механічна обробка може включати первісну підготовку сировини при її одержанні, наприклад, зменшення розміру матеріалів, наприклад, шляхом різання, подрібнення, різання ножицями, подрібнення в порошок або рубання. Наприклад, у деяких випадках, зниження щільності сировини (наприклад, вторинного паперу, крохмалистих матеріалів або проса прутovidного) здійснюють шляхом різання ножицями або стругання.

15 Альтернативно або на додаток, сировинний матеріал спочатку можна фізично обробити одним або більше з інших фізичних способів обробки, наприклад, шляхом хімічної обробки, опромінення, ультразвукової обробки, окислення, піролізу або парового вибуху, а потім механічно обробити. Ця послідовність може бути переважною, оскільки матеріали, що обробляють одним або більше з інших способів обробки, наприклад, опроміненням або піролізом, стають більш тендітними й, отже, надалі легше змінити молекулярну структуру

20 матеріалу шляхом механічної обробки. У деяких варіантах втілення винаходу сировина знаходиться у формі волокнистого матеріалу й механічна обробка включає різання ножицями, щоб подіяти на волокна волокнистого матеріалу. Різання можна виконувати, наприклад, використовуючи роторні ножиці. Інші способи механічної обробки сировини включають, наприклад, розмелювання або

25 подрібнення. Розмелювання можна виконувати, використовуючи, наприклад, молотовий млин, кульовий млин, колоїдний млин, конічний або конусний млин, дисковий млин, бігунковий млин, млин Уайлі або зерновий млин. Подрібнення можна виконувати, використовуючи, наприклад, жорновий постав, шліфувальний верстат, кавомолку або жорновий млин. Подрібнення може бути забезпечене, наприклад, шляхом зворотнопоступального стрижня або іншого елемента, як

30 у випадку штифтової дробарки. Інші способи механічної обробки включають механічний розпил або розрив, інші способи, у яких застосовують тиск до матеріалу, і подрібнення шляхом повітряного стирання. Підходящі механічні обробки додатково включають будь-які інші способи, що змінюють молекулярну структуру сировини.

35 При бажанні механічно оброблений матеріал можна пропустити через сито, наприклад, що має середній розмір отвору 1,59 мм або менше (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма). У деяких варіантах втілення винаходу різання ножицями або інша механічна обробка й відсівання виконуються одночасно. Наприклад, роторні ножиці можна використовувати для одночасного різання й відсівання сировини. Сировина проходить, піддаючись зсуву між нерухливими лезами й обертовими лезами, у результаті чого отримують зрізаний матеріал, що проходить через сито і

40 надходить у бункер.

Сировину можна механічно обробляти в сухому стані (наприклад, з невеликою кількістю води на її поверхні або без води), гідратованому стані (до десяти відсотків за вагою поглиненої води) або в мокрому стані, що має від приблизно 10 % до приблизно 75 % за вагою води. Джерело волокна може бути навіть механічно оброблено, будучи частково або повністю

45 занурене у рідину, таку як вода, етанол або ізопропанол.

Сировину також можна механічно обробляти під газом (таким, як пара або в газовій атмосфері, відмінної від повітря), наприклад, під киснем або азотом, або під паром.

При бажанні лігнін можна виділити з будь-яких волокнистих матеріалів, що містять лігнін. Також, щоб полегшити розпад матеріалів, що містять целюлозу, матеріал можна обробити до

50 або під час механічної обробки або опромінення за допомогою тепла, хімічного агента (наприклад, мінеральної кислоти, лугу, або сильного окислювача, такого як гіпохлорит натрію) й/або ензиму. Наприклад, подрібнення можна виконувати в присутності кислоти.

Системи механічної обробки можна конфігурувати для виробництва потоків з конкретними морфологічними характеристиками, такими як, наприклад, площа поверхні, пористість, насипна

55 щільність і у випадку волокнистої сировини, характеристиками волокна, такими як відношення довжини до ширини.

У деяких варіантах втілення винаходу питома площа поверхні по БЕТ (спосіб Брюнера-Еммета-Теллера) механічно обробленого матеріалу більше ніж 0,1 м<sup>2</sup>/г, наприклад, більше ніж 0,25 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 0,5 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 1,0 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 1,5 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 1,75 м<sup>2</sup>/г, більше

60 чим 5,0 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 10 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 25 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 35 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 50 м<sup>2</sup>/г, більше

ніж 60 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 75 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 100 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 150 м<sup>2</sup>/г, більше ніж 200 м<sup>2</sup>/г, або навіть більше ніж 250 м<sup>2</sup>/г.

Пористість механічно обробленого матеріалу може бути, наприклад, більше ніж 20 %, більше ніж 25 %, більше ніж 35 %, більше ніж 50 %, більше ніж 60 %, більше ніж 70 %, більше ніж 80 %, більше ніж 85 %, більше ніж 90 %, більше ніж 92 %, більше ніж 94 %, більше ніж 95 %, більше ніж 97,5 %, більше ніж 99 %, або навіть більше ніж 99,5 %.

У деяких варіантах втілення винаходу після механічної обробки матеріал має насипну щільність менше ніж 0,75 г/см<sup>3</sup>, наприклад, менше ніж приблизно 0,7; 0,65; 0,60; 0,50; 0,35; 0,25; 0,20; 0,15; 0,10; 0,05; або менше, наприклад, менше ніж 0,025 г/см<sup>3</sup>. Насипну щільність визначають відповідно до ASTM D1895B. Коротко, спосіб включає заповнення мірного циліндра відомого об'єму зразком і зважування зразка. Насипну щільність розраховують шляхом ділення ваги зразка в грамах на відомий об'єм циліндра в кубічних сантиметрах.

Якщо сировиною є волокнистий матеріал, то волокна механічно обробленого матеріалу можуть мати відносно велике відношення довжини до діаметру (наприклад, більше ніж 20:1), навіть, якщо вони були розрізані більше, ніж один раз. Крім того, волокна волокнистих матеріалів, описані тут, можуть мати відносно вузький розподіл довжини й/або відношення довжини до діаметру.

Використовувані тут середні ширини волокон (наприклад, діаметри) є ширинами, що визначають оптично для приблизно 5000 волокон, обраних випадковим чином. Середні довжини волокон є скоректованими довжинами, визначаєми за вагою волокон. Питомі площі поверхні за БЕТ (за Брюнера-Еммета-Теллера) є площами поверхні, визначаєми в безлічі крапок, і пористості є пористостями, визначаєми за допомогою ртутної порометрії.

Якщо сировина є волокнистим матеріалом, то середнє відношення довжини до діаметра волокон механічно обробленого матеріалу може бути, наприклад, більше ніж 8/1, наприклад, більше ніж 10/1, більше ніж 15/1, більше ніж 20/1, більше ніж 25/1, або більше ніж 50/1. Середня довжина волокна механічно обробленого матеріалу може бути, наприклад, від приблизно 0,5 мм до 2,5 мм, наприклад, від приблизно 0,75 мм до 1,0 мм і середня ширина (наприклад, діаметр) вторинного волокнистого матеріалу 14 може бути, наприклад, від приблизно 5 мікронів до 50 мікронів, наприклад, від приблизно 10 мікронів до 30 мікронів.

У деяких варіантах втілення винаходу, якщо сировина є волокнистим матеріалом, то стандартне відхилення довжини волокна механічно обробленого матеріалу може бути менше, ніж 60 % від середньої довжини волокна механічно обробленого матеріалу, наприклад, менше ніж 50 % від середньої довжини, менше ніж 40 % від середньої довжини, менше ніж 25 % від середньої довжини, менше ніж 10 % від середньої довжини, менше ніж 5 % від середньої довжини, або навіть менше чим 1 % від середньої довжини.

У деяких ситуаціях може бути бажаним приготувати матеріал з низькою насипною щільністю, ущільнити матеріал (наприклад, щоб його можна було легше й дешевше транспортувати на іншу ділянку) і потім повернути матеріал у стан з більш низькою насипною щільністю. Ущільнені матеріали можна обробляти кожним з описаних тут способів або будь-який матеріал, оброблений кожним з описаних тут способів, згодом може бути ущільнений, наприклад, як описано в публікації США No. 12/429045, зараз патент США No. 7932065 і WO 2008/073186, повні описи яких включені сюди шляхом посилання.

#### Обробка опроміненням

Одну або більше послідовностей обробки опроміненням можна використовувати для того, щоб обробити сировину й забезпечити структурно модифікований матеріал, що буде діяти, як вихідний матеріал для наступних етапів і/або послідовностей переробки. Наприклад, шляхом опромінення можна знизити молекулярну вагу й/або кристалічність сировини. Опроміненням також можна стерилізувати матеріали або будь-яке середовище, необхідне для біологічної переробки матеріалу.

У деяких варіантах втілення винаходу енергію, запасену в матеріалі при переході електрона з однієї орбіталі на іншу, використовують для опромінення матеріалів. Опромінення можна здійснювати (1) важкими зарядженими частинками, такими як альфа-частинки або протони, (2) електронами, що генеруються, наприклад, прискорювачами бета-розпаду або електронно-променевими прискорювачами або (3) шляхом електромагнітного випромінювання, наприклад, гамма-променями, рентгенівськими променями або ультрафіолетовими променями. В одному підході випромінювання, що генерується радіоактивними речовинами, можна використовувати для опромінення сировини. В іншому підході електромагнітне випромінювання (наприклад, отримане з використанням електронно-променевих випромінювачів) можна використовувати для опромінення сировини. У деяких варіантах втілення винаходу можна використовувати будь-

яку комбінацію в будь-якому порядку або одночасно зі способів (1) - (3). Застосовувані дози залежать від бажаного ефекту й конкретної сировини.

У деяких випадках, коли бажане розщеплення ланцюга й/або бажана функціоналізація полімерного ланцюга можна використовувати частинки, що важче електрона, такі як протони, ядра гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. Коли бажане розщеплення ланцюга з розкриттям кільця, можна використовувати позитивно заряджені частинки, оскільки вони мають властивості кислот Льюїса, що підсилюють розщеплення ланцюга з розкриттям кільця. Наприклад, коли бажане максимальне окиснення, можна використовувати іони кисню, а коли бажане максимальне нітрування, можна використовувати іони азоту. Використання важких частинок і позитивно заряджених частинок описане в публікації США No. 12/417699, зараз патент США No. 7931784, повний опис якого включений сюди шляхом посилання.

В одному способі перший матеріал, який є або включає целюлозу, що має перше значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N1}$ ) опромінюють, наприклад, шляхом обробки іонізуючим випромінюванням (наприклад, у формі гамма-випромінювання, або рентгенівського випромінювання, або ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі від 100 нм до 280 нм, пучком електронів або іншими зарядженими частинками), щоб одержати другий матеріал, що включає целюлозу, що має друге значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N2}$ ), що нижче, ніж перше значення середньої молекулярної ваги. Другий матеріал (або перший і другий матеріал) можна об'єднати з мікроорганізмом (з або без обробки ензимом), який може переробити другий і/або перший матеріал або цукор або лігнін, що входять до їх складу, щоб одержати напівпродукт або продукт, такі як ті, що описані тут.

Оскільки другий матеріал містить целюлозу, яка має меншу молекулярну вагу порівняно з першим матеріалом і, у деяких випадках, і меншу кристалічність, то другий матеріал звичайно є більш диспергуємим, набухаємим і/або розчинним, наприклад, у розчині, що містить мікроорганізм і/або ензим. Завдяки цим властивостям другий матеріал легше піддається обробці та є більш сприйнятливим до хімічної, ензиматичної і/або біологічної атаки в порівнянні з першим матеріалом, що може значно збільшити продуктивність і/або рівень виробництва цільового продукту, наприклад, етанолу.

У деяких варіантах втілення винаходу друге значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N2}$ ) менше, ніж перше значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N1}$ ) більше ніж приблизно на 10 %, наприклад, більше ніж приблизно на 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 %, 60 %, або навіть більше ніж приблизно на 75 %.

У деяких випадках другий матеріал включає целюлозу, що має кристалічність ( $C_2$ ), що нижче, ніж кристалічність ( $C_1$ ) целюлози першого матеріалу. Наприклад, ( $C_2$ ) може бути нижче, ніж ( $C_1$ ) більше ніж приблизно на 10 %, наприклад, більше ніж приблизно на 15, 20, 25, 30, 35, 40, або навіть більше ніж приблизно на 50 %.

У деяких варіантах втілення винаходу початковий індекс кристалічності (перед опроміненням) знаходиться в діапазоні від приблизно 40 до приблизно 87,5 %, наприклад, від приблизно 50 до приблизно 75 % або від приблизно 60 до приблизно 70 %, і індекс кристалічності після опромінення знаходиться в діапазоні від приблизно 10 до приблизно 50 %, наприклад, від приблизно 15 до приблизно 45 % або від приблизно 20 до приблизно 40 %. Однак, у деяких варіантах втілення винаходу, наприклад, після екстенсивного опромінення, можна одержати індекс кристалічності нижче, ніж 5 %. У деяких варіантах втілення винаходу матеріал після опромінення є в значній мірі аморфним.

У деяких варіантах втілення винаходу початкове значення середньої молекулярної ваги (перед опроміненням) знаходиться в діапазоні від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад, від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і значення середньої молекулярної ваги після опромінення знаходиться в діапазоні від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад, від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак, у деяких варіантах втілення винаходу, наприклад, після екстенсивного опромінення, можна одержати значення середньої молекулярної ваги менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах втілення винаходу другий матеріал може мати рівень окиснення ( $O_2$ ), що вище, ніж рівень окиснення ( $O_1$ ) першого матеріалу. Підвищений рівень окиснення матеріалу може сприяти його диспергуємості, набухаємості і/або розчинності, крім того, підвищуючи сприйнятливості матеріалу до хімічної, ензиматичної або біологічної атаки. У деяких варіантах втілення винаходу для збільшення рівня окиснення другого матеріалу в порівнянні з першим матеріалом опромінення виконують в окислювальному середовищі, наприклад, під подушкою з повітря або кисню, у результаті чого отримують другий матеріал, що є більш окисленим, ніж

перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноефірних груп або карбоксильних кислотних груп, що збільшує його гідрофільність.

Іонізуюче випромінювання

5 Кожна форма випромінювання іонізує вуглецевмісний матеріал через конкретні взаємодії, обумовлені енергією випромінювання. Важкі заряджені частинки, в основному, іонізують речовину шляхом кулоновського розсіювання; крім того, ці взаємодії приводять до електронів підвищеної енергії, що можуть додатково іонізувати речовину. Альфа-частинки ідентичні ядрам атома гелію й утворюються при альфа-розпаді різних радіоактивних ядер, таких як ізотопи вісмуту, полонію, астату, радону, францію, радію, декількох актинідів, таких як актиній, торій, уран, нептуній, кюрій, калифорній, америцій і плутоній.

10 Коли використовують частинки, то вони можуть бути нейтральними (незарядженими), позитивно зарядженими або негативно зарядженими. Якщо частинки є зарядженими, то заряджені частинки можуть нести один позитивний або негативний заряд або кілька зарядів, наприклад, один, два, три або навіть чотири або більше зарядів. У випадках, у яких бажане розщеплення ланцюга, можуть бути бажаними позитивно заряджені частинки, частково завдяки їхньому кислотному характеру. При використанні частинок, частинки можуть мати масу спокою електрона, або більше, наприклад, в 500, 1000, 1500, 2000, 10000 або навіть в 100000 разів більше маси спокою електрона. Наприклад, частинки можуть мати масу від приблизно 1 атомної одиниці до приблизно 150 атомних одиниць, наприклад, від приблизно 1 атомної одиниці до приблизно 50 атомних одиниць або від приблизно 1 до приблизно 25, наприклад, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 або 15 атомних одиниць. Прискорювачі, що використовують для прискорення частинок, можуть бути наступними: електростатичний високовольтний прискорювач (DC), електродинамічний високовольтний прискорювач (DC), радіочастотний лінійний прискорювач, лінійний магнітний індукційний прискорювач або лінійний прискорювач безперервної дії. Наприклад, прискорювачі типу циклотрон доступні від IBA, Бельгія, такі як система Rhodotron®, а прискорювачі типу DC доступні від RDI, зараз IBA Industrial, такі як Dynamitron®. Іони й іонні прискорювачі обговорюються в Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy" Колумбус-Орайо, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 березня 2006, Iwata, Y. et al., "Alternating-Phase-Focused IH-DTLfor Heavy-Ion Medical Accelerators" Proceedings of EPAC 2006, Единбург, Шотландія й в Leaner, CM. et al., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus" Proceedings of EPAC 2000, Відень, Австрія.

35 Гамма-випромінювання має перевагу завдяки значній глибині проникнення в різні матеріали. Джерела гамма-випромінювання включають радіоактивні ядра, такі як ізотопи кобальту, кальцію, технецію, хрому, галію, індію, йоду, заліза, криптону, самарію, селену, натрію, талію й ксенону.

Джерела рентгенівських променів включають зіткнення пучка електронів з металевими мішенями, такими як вольфрам або молібден або сплавами або компактними джерелами світла, такими як випускаються компанією Lyncean.

Джерела ультрафіолетового випромінювання включають дейтерієву або кадмієву лампи.

Джерела для інфрачервоного випромінювання включають сапфір, цинк або керамічні лампи із селеніду.

45 Джерела для мікрохвильового випромінювання включають клістри, радіочастотні джерела типу Slevin або джерела пучка атомів, у яких використовуються гази - водень, кисень і азот.

У деяких варіантах втілення винаходу пучок електронів використовується як джерело випромінювання. Пучок електронів має переваги у високих рівнях радіації (наприклад, 1, 5 або навіть 10 Мрад у секунду), високої пропускної здатності, меншому поширенні радіоактивних речовин у навколишнє середовище й меншій локалізації обладнання. Електрони також можуть бути більш ефективними при розщепленні ланцюга. Крім того, електрони з енергіями 4-10 МеВ можуть мати глибину проникнення від 5 до 30 мм або більше, таку як 40 мм.

Електронні пучки можна генерувати, наприклад, електростатичними генераторами, каскадними генераторами, генераторами із трансформатором, низькоенергетичними прискорювачами зі скануючою системою, низькоенергетичними прискорювачами з лінійним катодом, лінійними прискорювачами й імпульсними прискорювачами. Електрони як джерело іонізуючого випромінювання можна використовувати, наприклад, для відносно тонких ділянок матеріалу, наприклад, менше ніж 0,5 дюйма (1,27 см), наприклад, менше ніж 0,4 дюйма (1,016 см), 0,3 дюйма (0,762 см), 0,2 дюйма (0,508 см), або менше ніж 0,1 дюйм (0,254 см). У деяких варіантах втілення винаходу енергія кожного електрона в електронному пучку дорівнює від

приблизно 0,3 MeV до приблизно 2,0 MeV (мільйонів електронвольт), наприклад, від приблизно 0,5 MeV до приблизно 1,5 MeV або від приблизно 0,7 MeV до приблизно 1,25 MeV.

Обладнання для опромінення електронним пучком можна придбати в Ion Beam Applications, Левен ла Ней, Бельгія або в Titan Corporation, Сан-Дієго, Каліфорнія. Типові енергії електронів можуть бути 1 MeV, 2 MeV, 4,5 MeV, 7,5 MeV або 10 MeV. Типове обладнання опромінення електронним пучком може мати потужність 1 кВт, 5 кВт, 10 кВт, 20 кВт, 50 кВт, 100 кВт, 250 кВт або 500 кВт. Рівень деполімеризації сировини залежить від використовуваної енергії електрона й застосовуваної дози радіації, у той час як час дії залежить від потужності й дози. Типові дози можуть мати значення 1 кГр, 5 кГр, 10 кГр, 20 кГр, 50 кГр, 100 кГр або 200 кГр. У деяких варіантах втілення винаходу можна використовувати енергії в діапазоні 0,25-10 MeV (наприклад, 0,5-0,8 MeV, 0,5-5 MeV, 0,8-4 MeV, 0,8-3 MeV, 0,8-2 MeV або 0,8-1,5 MeV). У деяких варіантах втілення винаходу можна використовувати дози радіації в діапазоні 1-100 Мрад (наприклад, 2-80 Мрад, 5-50 Мрад, 5-40 Мрад, 5-30 Мрад або 5-20 Мрад). У деяких переважних варіантах втілення винаходу можна використовувати енергію в діапазоні 0,8-3 MeV (наприклад, 0,8-2 MeV або 0,8-1,5 MeV) у комбінації з дозами в діапазоні 5-50 Мрад (наприклад, 5-40 Мрад, 5-30 Мрад або 5-20 Мрад).

Пучки іонних частинок

Частинки, важче ніж електрони, можна використовувати для опромінення матеріалів, таких як вуглеводи, або матеріалів, які містять вуглеводи, наприклад, целюлозних матеріалів, лігноцелюлозних матеріалів, крохмалистих матеріалів або сумішей з них і інших, описаних тут. Наприклад, можна використовувати протони, ядра гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або азоту. У деяких варіантах втілення винаходу частинки важче, чим електрони, можуть спричинити більше кількостей розщеплення ланцюга (у порівнянні з більш легкими частинками). У деяких випадках позитивно заряджені частки можуть спричинити більше кількостей розщеплення ланцюга, ніж негативно заряджені частинки, що обумовлене їхньою кислотністю.

Пучки більш важких частинок можна генерувати, наприклад, використовуючи лінійні прискорювачі або циклотрони. У деяких варіантах втілення винаходу енергія кожної частинки в пучку рівна від приблизно 1,0 MeV/атомну одиницю (MeV/a.e.) до приблизно 6000 MeV/атомну одиницю, наприклад, від приблизно 3 MeV/атомну одиницю до приблизно 4800 MeV/атомну одиницю або від приблизно 10 MeV/атомну одиницю до приблизно 1000 MeV/атомну одиницю.

У певних варіантах втілення винаходу іонні пучки, використовувані для опромінення вуглецевмісних матеріалів, наприклад, матеріалів, отриманих з рослин, можуть включати більше, чим один тип іона. Наприклад, іонні пучки можуть включати суміші з двох або більше (наприклад, із трьох, чотирьох або більше) різних типів іонів. Зразкові суміші можуть включати іони вуглецю й протони, іони вуглецю й іони кисню, іони азоту й протони, та іони заліза й протони. Узагальнено, суміші з будь-яких іонів, описаних вище (або будь-яких інших іонів), можна використовувати для створення іонних пучків. Зокрема, суміші з відносно легких і відносно важких іонів можна використовувати в одному іонному пучку.

У деяких варіантах втілення винаходу іонні пучки для опромінення матеріалів включають позитивно заряджені іони. Позитивно заряджені іони можуть включати, наприклад, позитивно заряджені іони водню (наприклад, протони), іони інертних газів (наприклад, гелію, неону, аргону), іони вуглецю, іони азоту, іони кисню, іони кремнію, іони фосфору й іони металів, такі як іони натрію, іони кальцію й/або іони заліза. Не дотримуючись будь-якої теорії, відзначимо, що вважається, що такі позитивно заряджені іони хімічно діють як угруповання кислоти Льюїса, коли вони вступають у взаємодію з матеріалами, ініціюючи й підтримуючи реакції катіонного розщеплення ланцюга з розкриттям циклу в окислювальному середовищі.

У певних варіантах втілення винаходу іонні пучки для опромінення матеріалів можуть включати негативно заряджені іони. Негативно заряджені іони включають, наприклад, негативно заряджені іони водню (наприклад, гідрид-іони), і негативно заряджені іони різних відносно електронегативних ядер (наприклад, іони кисню, іони азоту, іони вуглецю, іони кремнію й іони фосфору). Не дотримуючись будь-якої теорії, відзначимо, що вважається, що такі негативно заряджені іони хімічно діють як угруповання основ Льюїса, коли вони вступають у взаємодію з матеріалами, викликаючи реакції аніонного розщеплення ланцюга з розкриттям циклу у відновлювальному середовищі.

У деяких варіантах втілення винаходу пучки для опромінення матеріалів можуть включати нейтральні атоми. Наприклад, будь-який один або більше з атомів водню, атомів гелію, атомів вуглецю, атомів азоту, атомів кисню, атомів неону, атомів кремнію, атомів фосфору, атомів аргону й атомів заліза можуть бути включені в пучки, використовувані для опромінення. У

цілому, суміші з двох або більше вищевказаних типів атомів (наприклад, із трьох або більше, із чотирьох або більше, або навіть більше) може бути у пучках.

У певних варіантах втілення винаходу іонні пучки, використовувані для опромінення матеріалів, включають однозарядні іони, такі як один або більше з  $H^+$ ,  $H^-$ ,  $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ,  $C^+$ ,  $C^-$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ ,  $N^+$ ,  $N^-$ ,  $Si^+$ ,  $Si^-$ ,  $P^+$ ,  $P^-$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$ , і  $Fe^+$ . У деяких варіантах втілення винаходу іонні пучки можуть включати багатозарядні іони, такі як один або більше з  $C^{2+}$ ,  $C^{3+}$ ,  $C^{4+}$ ,  $N^{3+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2+}$ ,  $O^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $Si^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Si^{2-}$ , і  $Si^{4-}$ . У цілому, іонні пучки також можуть включати більш складні багатоядерні іони, що несуть кілька позитивних або негативних зарядів. У певних варіантах втілення винаходу в силу структури багатоядерного іона позитивні або негативні заряди можуть бути ефективно розподілені практично по всій структурі іонів. У деяких варіантах втілення винаходу позитивні або негативні заряди можуть бути частково локалізовані на ділянках структури іонів.

#### Електромагнітне випромінювання

У варіантах втілення винаходу, у яких опромінення здійснюють електромагнітним випромінюванням, електромагнітне випромінювання може мати, наприклад, енергію на фотон (в електрон-вольтах) більше ніж  $10^2$  еВ, наприклад, більше ніж  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$ , або навіть більше ніж  $10^7$  еВ. У деяких варіантах втілення винаходу електромагнітне випромінювання має енергію на фотон від  $10^4$  до  $10^7$ , наприклад, від  $10^5$  до  $10^6$  еВ. Електромагнітне випромінювання може мати частоту, наприклад, більше ніж  $10^{16}$  Гц, більше ніж  $10^{17}$  Гц,  $10^{18}$ ,  $10^{19}$ ,  $10^{20}$ , або навіть більше ніж  $10^{21}$  Гц. Типові дози можуть приймати значення більше ніж 1 Мрад (наприклад, більше ніж 1 Мрад, більше ніж 2 Мрад). У деяких варіантах втілення винаходу, електромагнітне випромінювання має частоту від  $10^{18}$  до  $10^{22}$  Гц, наприклад, від  $10^{19}$  до  $10^{21}$  Гц. У деяких варіантах втілення винаходу можна використовувати дози від 1-100 Мрад (наприклад, 2-80 Мрад, 5-50 Мрад, 5-40 Мрад, 5-30 Мрад або 5-20 Мрад).

#### Гасіння й контрольована функціоналізація

Після обробки іонізуючим випромінюванням кожен з матеріалів або сумішей, описаних тут, може стати іонізованим; тобто оброблений матеріал може включати радикали на рівнях, що виявляються спектрометром електронного спінового резонансу. Якщо іонізована сировина залишається в атмосфері, то вона буде окислятися, наприклад, настільки, що при взаємодії з атмосферним киснем будуть утворюватися карбоксильні групи. У деяких випадках з деякими матеріалами таке окислення є бажаним, оскільки воно може полегшити подальший розпад біомаси, що містить вуглеводи, зі зниженням молекулярної ваги й, групи, отримані в результаті окислення, наприклад, карбоксильні групи можуть бути корисними для розчинності й використання мікроорганізмів у таких випадках. Однак, оскільки радикали можуть "жити" якийсь час після опромінення, наприклад, довше ніж 1 день, 5 днів, 30 днів, 3 місяця, 6 місяців або навіть довше ніж 1 рік, властивості матеріалу можуть продовжувати змінюватися із часом, що в деяких випадках є небажаним. Таким чином, бажано погасити іонізований матеріал.

Після іонізації будь-який іонізований матеріал може бути погашений для зниження рівня радикалів в іонізованому матеріалі, наприклад до рівня, щоб радикали більше не могли виявлятися спектрометром електронного спінового резонансу. Наприклад, радикали можна гасити шляхом достатнього тиску до матеріалу й/або шляхом використання текучого середовища в контакт з іонізованим матеріалом, такий як газ або рідина, що реагує (гасить) з радикалами. Застосування газу або рідини, щоб, щонайменше, полегшити гасіння радикалів, можна використовувати, щоб функціоналізувати іонізований матеріал з бажаною кількістю й видом функціональних груп, таких як карбоксильні кислотні групи, енольні групи, альдегідні групи, нітрогрупи, нітрильні групи, аміногрупи, алкіламіногрупи, алкільні групи, хлоралкільні групи або хлорфторалкільні групи.

У деяких випадках таке гасіння може підвищити стабільність деяких з іонізованих матеріалів. Наприклад, гасіння може підвищити стійкість матеріалу до окислення. Функціоналізація шляхом гасіння також може поліпшити розчинність будь-яких описаних тут матеріалів, тим самим може поліпшити їх термічну стабільність і може поліпшити утилізацію матеріалу різними мікроорганізмами. Наприклад, функціональні групи, що утворюються в матеріалі шляхом гасіння, можуть діяти як рецептор сайтів для прикріплення мікроорганізмами, наприклад, для посилення гідролізу целюлози різними мікроорганізмами.

У деяких варіантах втілення винаходу гасіння включає тиск до іонізованого матеріалу, у такий спосіб деформуючи матеріал, наприклад, безпосереднім механічним стисненням матеріалу в одному, двох або трьох вимірах або тиск до текучого середовища, у який занурений матеріал, наприклад, ізостатичне пресування. У таких випадках сама деформація матеріалу спричиняє утворення радикалів, що часто захоплюються кристалічними доменами, досить близько до радикалів, так що радикали можуть рекомбінувати або реагувати з іншими групами. У деяких випадках тиск застосовують разом із застосуванням тепла в кількості достатньою, щоб

підвищити температуру матеріалу вище точки плавлення або точки розм'якшення компонента матеріалу, такого як лігнін, целюлоза або геміцелюлоза. Тепло може підвищити рухливість молекул у матеріалі, що може полегшити гасіння радикалів. Коли тиск використовують для гасіння, то тиск може бути більше ніж 1000 фунт/кв.дюйм (6,895 Мпа), наприклад, більше ніж

5 приблизно 1250 фунт/кв.дюйм (8,619 Мпа), 1450 фунт/кв.дюйм (9,997 Мпа), 3625 фунт/кв.дюйм (24,99 Мпа), 5075 фунт/кв.дюйм (34,99 Мпа), 7250 фунт/кв.дюйм (49,99 Мпа), 10000 фунт/кв.дюйм (68,95 Мпа) або навіть більше ніж 15000 фунт/кв.дюйм (103,4 Мпа).

У деяких варіантах втілення винаходу гасіння включає контактування іонізованого матеріалу з текучим середовищем, таким як рідина або газ, наприклад, газом, здатним реагувати з

10 радикалами, таким як, ацетилен або суміш ацетилену в азоті, етилен, хлоровані етилені або хлорфторетилені, пропилені або суміші цих газів. В інших конкретних варіантах втілення винаходу гасіння включає контактування іонізованого матеріалу з рідиною, наприклад, рідиною, розчинної в, або щонайменше здатної просочуватися в матеріал і реагувати з радикалами, таким як дієн, наприклад, 1, 5-циклооктадієн. У деяких конкретних варіантах втілення винаходу

15 гасіння включає контактування матеріалу з антиоксидантом, таким як вітамін Е. Якщо бажане, то сировина може включати диспергований у ньому антиоксидант і гасіння може мати місце в результаті контактування диспергованого в сировину антиоксиданту з радикалами.

Функціоналізацію можна підвищити шляхом використання важких заряджених іонів, таких як кожної з важких іонів, описаних тут. Наприклад, якщо бажане підвищити окислення, то

20 заряджені іони кисню можна використовувати для опромінення. Якщо бажане одержати функціональні нітрогрупи, то можна використовувати іони азоту або аніони, що містять азот. Аналогічно, якщо бажане одержати функціональні групи, що містять сірку або фосфор, то при опроміненні можна використовувати іони сірки або фосфору.

#### Рівні радіації

У деяких випадках опромінення здійснюють при рівні радіації більше ніж приблизно 0,25

25 Мрад у секунду, наприклад, більше ніж приблизно 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; або навіть більше ніж приблизно 2,5 Мрад у секунду. У деяких варіантах втілення винаходу опромінення здійснюють при рівні радіації в діапазоні від 5,0 до 1500,0 кілорад/година, наприклад, від 10,0 до 750,0 кілорад/година або від 50,0 до 350,0 кілорад/година. У деяких варіантах втілення винаходу

30 опромінення здійснюють при рівні радіації більше ніж приблизно 0,25 Мрад у секунду, наприклад, більше ніж приблизно 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 7; 10; 12; 15; або навіть більше ніж приблизно 20 Мрад у секунду, наприклад, приблизно від 0,25 до 2 Мрад у секунду.

У деяких варіантах втілення винаходу опромінення (з будь-яким джерелом випромінювання або комбінацією джерел) здійснюють до одержання матеріалом дози, рівної 0,25 Мрад,

35 наприклад, щонайменше 1,0; 2,5; 5,0; 8,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50, або навіть щонайменше 100 Мрад. У деяких варіантах втілення винаходу опромінення здійснюють до одержання матеріалом дози від 1,0 Мрад до 6,0 Мрад, наприклад, від 1,5 Мрад до 4,0 Мрад, від 2 Мрад до 10 Мрад, від 5 Мрад до 20 Мрад, від 10 Мрад до 30 Мрад, від 10 Мрад до 40 Мрад, або від 20 Мрад до 50 Мрад. У деяких варіантах втілення винаходу опромінення здійснюють до одержання

40 матеріалом дози від приблизно 0,1 Мрад до приблизно 500 Мрад, від приблизно 0,5 Мрад до приблизно 200 Мрад, від приблизно 1 Мрад до приблизно 100 Мрад, або від приблизно 5 Мрад до приблизно 60 Мрад. У деяких варіантах втілення винаходу застосовують відносно низьку дозу випромінювання, наприклад, менше ніж 60 Мрад.

#### Ультразвукова обробка

Ультразвукова обробка може знизити молекулярну вагу й/або кристалічність матеріалів,

45 таких як один або більше з будь-яких матеріалів, описаних тут, наприклад, одного або більше вуглеводних джерел, таких як целюлозні або лігноцелюлозні матеріали або крохмалисті матеріали. Ультразвукову обробку також використовують для стерилізації матеріалів. Як обговорювалося вище відносно випромінювання, параметри способу, використовуваного для

50 ультразвукової обробки, можуть мінятися залежно від різних факторів, наприклад, залежно від змісту лігніну в сировині. Наприклад, сировина з підвищеними рівнями лігніну звичайно вимагає підвищеного часу перебування й/або рівня енергії, що приводить до більш високої загальної енергії, отриманої сировиною.

В одному способі перший матеріал, що включає целюлозу, що має перше значення

55 середньої молекулярної ваги ( $M_{N1}$ ), диспергують у середовищі, такому як вода, і обробляють ультразвуком і/або інакше піддають кавітації, щоб одержати другий матеріал, що включає целюлозу, що має друге значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N2}$ ), що нижче, ніж перше значення середньої молекулярної ваги. Другий матеріал (або перший і другий матеріал у певних варіантах втілення винаходу) можна об'єднати з мікроорганізмом (з або без обробки ензимом),

60 який може переробити другий і/або перший матеріал з одержанням напівпродукту або продукту.

Оскільки другий матеріал містить целюлозу, що має меншу молекулярну вагу в порівнянні з першим матеріалом і, у деяких випадках, і меншу кристалічність, то другий матеріал звичайно є більш диспергуємим, набухаємим і/або розчинним, наприклад, у розчині, що містить мікроорганізм.

5 У деяких варіантах втілення винаходу друге значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N2}$ ) менше, чим перше значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N1}$ ) більше ніж приблизно на 10 %, наприклад, більше ніж приблизно на 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 %, 60 %, або навіть більше ніж приблизно на 75 %.

10 У деяких випадках другий матеріал включає целюлозу, яка має кристалічність ( $C_2$ ), яка нижче, чим кристалічність ( $C_1$ ) целюлози першого матеріалу. Наприклад, ( $C_2$ ) може бути нижче, чим ( $C_1$ ) більше, ніж приблизно на 10 %, наприклад, більше, ніж приблизно на 15, 20, 25, 30, 35, 40, або навіть більше, ніж приблизно на 50 %.

15 У деяких варіантах втілення винаходу початковий індекс кристалічності (перед ультразвуковою обробкою) знаходиться в діапазоні від приблизно 40 до приблизно 87,5 %, наприклад, від приблизно 50 до приблизно 75 % або від приблизно 60 до приблизно 70 %, і індекс кристалічності після ультразвукової обробки знаходиться в діапазоні від приблизно 10 до приблизно 50 %, наприклад, від приблизно 15 до приблизно 45 % або від приблизно 20 до приблизно 40 %. Однак, у певних варіантах втілення винаходу, наприклад, після екстенсивної ультразвукової обробки, можна одержати індекс кристалічності нижче, ніж 5 %. У деяких

20 варіантах втілення винаходу, матеріал після ультразвукової обробки є в значній мірі аморфним. У деяких варіантах втілення винаходу початкове значення середньої молекулярної ваги (перед ультразвуковою обробкою) знаходиться в діапазоні від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад, від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і значення середньої молекулярної ваги після ультразвукової обробки знаходиться в діапазоні від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад, від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак, у деяких

25 варіантах втілення винаходу, наприклад, після екстенсивної ультразвукової обробки, можна одержати значення середньої молекулярної ваги менше, ніж приблизно 10000 або навіть менше, ніж приблизно 5000. У деяких варіантах втілення винаходу другий матеріал може мати рівень окислення ( $O_2$ ), який вище, чим рівень окислення ( $O_1$ ) першого матеріалу. Підвищений рівень окислення матеріалу може сприяти його диспергуємості, набухаємості і/або розчинності, крім того, підвищуючи сприйнятливості матеріалу до хімічної, ензиматичної або мікробіологічної атаки. У деяких варіантах втілення винаходу для збільшення рівня окислення другого матеріалу в порівнянні з першим матеріалом ультразвукову обробку виконують в окислювальному середовищі, у результаті чого отримують другий матеріал, що є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноефірних груп або карбоксильних кислотних груп, що збільшує його гідрофільність.

40 У деяких варіантах втілення винаходу середовищем для ультразвукової обробки є водне середовище. При бажанні середовище може включати окислювач, такий як пероксид (наприклад, пероксид водню), агент, що диспергує і/або буфер. Приклади агентів, що диспергують, включають іонні агенти, що диспергують, наприклад, лаурилсульфат натрію й неіоногенні агенти, що диспергують, наприклад, поліетиленгліколь.

45 В інших варіантах втілення винаходу середовищем для ультразвукової обробки є неводне середовище. Наприклад, ультразвукову обробку можна здійснювати у вуглеводні, наприклад, у толуолі або гептані, ефірі, наприклад, діетиловому ефірі або тетрагідрофурані або навіть у зрідженому газі, такому як аргон, ксенон або азот.

#### Піроліз

50 Одну або більше послідовностей обробки піролізом можна використовувати для того, щоб переробити вуглецевмісну сировину із широкої різноманітності різних джерел, щоб витягти корисні речовини з матеріалів і одержати матеріали, що частково розклалися, що будуть діяти, як вихідний матеріал для наступних етапів і/або послідовностей переробки. Піроліз також можна використовувати для стерилізації матеріалів. Умови піролізу можуть мінятися залежно від характеристик сировини й/або інших факторів. Наприклад, сировина з підвищеними рівнями лігніну можливо потребує підвищеної температури, більш тривалого часу перебування й/або введення підвищених рівнів кисню під час піролізу.

60 В одному прикладі перший матеріал, що включає целюлозу, що має перше значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N1}$ ), піддають піролізу, наприклад, шляхом нагрівання в трубній печі (у присутності або під час відсутності кисню), щоб одержати другий матеріал, що включає



целюлозу, що має друге значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N2}$ ), що нижче, ніж перше значення середньої молекулярної ваги.

Оскільки другий матеріал містить целюлозу, що має меншу молекулярну вагу в порівнянні з першим матеріалом і, у деяких випадках, і меншу кристалічність, то другий матеріал звичайно є більш диспергуємим, набухаємим і/або розчинним, наприклад, у розчині, що містить мікроорганізм.

У деяких варіантах втілення винаходу друге значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N2}$ ) менше, ніж перше значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N1}$ ) більше ніж приблизно на 10 %, наприклад, більше ніж приблизно на 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 %, 60 %, або навіть більше ніж приблизно на 75 %.

У деяких випадках другий матеріал включає целюлозу, що має кристалічність ( $C_2$ ), яка нижче, ніж кристалічність ( $C_1$ ) целюлози першого матеріалу. Наприклад, ( $C_2$ ) може бути нижче, ніж ( $C_1$ ) більше, ніж приблизно на 10 %, наприклад, більше ніж приблизно на 15, 20, 25, 30, 35, 40, або навіть більше ніж приблизно на 50 %.

У деяких варіантах втілення винаходу початкова кристалічність (перед піролізом) знаходиться в діапазоні від приблизно 40 до приблизно 87,5 %, наприклад, від приблизно 50 до приблизно 75 % або від приблизно 60 до приблизно 70 %, і індекс кристалічності після піролізу знаходиться в діапазоні від приблизно 10 до приблизно 50 %, наприклад, від приблизно 15 до приблизно 45 % або від приблизно 20 до приблизно 40 %. Однак, у певних варіантах втілення винаходу, наприклад, після екстенсивного піролізу можна одержати індекс кристалічності нижче ніж 5 %. У деяких варіантах втілення винаходу, матеріал після піролізу є в значній мірі аморфним.

У деяких варіантах втілення винаходу початковий значення середньої молекулярної ваги (перед піролізом) знаходиться в діапазоні від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад, від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і значення середньої молекулярної ваги після піролізу знаходиться в діапазоні від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад, від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак, у деяких варіантах втілення винаходу, наприклад, після екстенсивного піролізу можна одержати значення середньої молекулярної ваги менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах втілення винаходу другий матеріал може мати рівень окислення ( $O_2$ ), що вище, ніж рівень окислення ( $O_1$ ) першого матеріалу. Підвищений рівень окислення матеріалу може сприяти його диспергуємості, набухаємості й/або розчинності, крім того, підвищуючи сприйнятливості матеріалу до хімічної, ензиматичної або мікробіологічної атаки. У деяких варіантах втілення винаходу для збільшення рівня окислення другого матеріалу в порівнянні з першим матеріалом піроліз здійснюють в окислювальному середовищі, у результаті чого отримують другий матеріал, що є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноєфірних груп або карбоксильних кислотних груп, ніж перший матеріал, що збільшує його гідрофільність.

У деяких варіантах втілення винаходу піроліз матеріалів є безперервним. В інших варіантах втілення винаходу матеріал піддають піролізу протягом визначеного часу й потім дозволяють охолонути протягом другого визначеного часу, перед тем як здійснювати піроліз знову.

#### Окислення

Одну або більше послідовностей обробки окисленням можна використовувати для того, щоб обробити вуглецевмісну сировину із широкої різноманітності різних джерел, щоб витягти корисні речовини з матеріалів і одержати матеріал що частково розклався й/або змінився, що буде діяти, як вихідний матеріал для наступних етапів і/або послідовностей переробки. Умови окислення можуть мінятися залежно від змісту лігніну в сировині, підвищений ступінь окислення бажаний для підвищеного вмісту лігніну в сировині.

В одному способі перший матеріал, що включає целюлозу, що має перше значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N1}$ ), що й має перше значення змісту кисню ( $O_1$ ), піддають окисленню, наприклад, шляхом нагрівання першого матеріалу в потоці повітря або повітря, збагаченого киснем, щоб одержати другий матеріал, що включає целюлозу, що має друге значення середньої молекулярної ваги ( $M_{N2}$ ), що й має друге значення змісту кисню ( $O_2$ ), яке вище, ніж зміст кисню першого матеріалу ( $O_1$ ).

Друге значення середньої молекулярної ваги другого матеріалу звичайно нижче, ніж перше значення середньої молекулярної ваги першого матеріалу. Наприклад, молекулярна вага може бути знижена до того ж ступеня, як описано вище, відносно інших видів фізичної обробки.

Кристалічність другого матеріалу також може бути знижена до того ж ступеня, як описано вище, відносно інших видів фізичної обробки.

У деяких варіантах втілення винаходу зміст кисню другого матеріалу щонайменше приблизно на п'ять відсотків вище, ніж зміст кисню першого матеріалу, наприклад, на 7,5 % вище, на 10,0 % вище, на 12,5 % вище, на 15,0 % вище або на 17,5 % вище. У деяких переважних варіантах втілення винаходу зміст кисню другого матеріалу щонайменше приблизно на 20,0 % вище, ніж зміст кисню першого матеріалу. Зміст кисню вимірюють за допомогою елементного аналізу шляхом піролізу зразка в печі при 1300 °C або вище. Відповідним елементним аналізатором є аналізатор LECO CHNS-932 з високотемпературною пічкою для піролізу VTF-900.

У цілому, окислення матеріалу здійснюють в окислювальному середовищі. Наприклад, на окислення може впливати або сприяти піроліз в окислювальному середовищі, такому як повітря, або аргон, збагачений повітрям. Щоб полегшити окислення різні хімічні агенти, такі як окислювачі, кислоти або основи, можна додавати до матеріалу перед або під час окислення. Наприклад, пероксид (наприклад, пероксид бензоїлу) можна додавати перед окисленням.

Деякі способи окислення для зниження стійкості до розкладання сировини на основі біомаси використовують реакцію Фентона. Такі способи описані, наприклад, у публікації США No. 12/639289, повний опис якої включений сюди шляхом посилання.

Типові окислювачі включають пероксиди, такі як пероксид водню й пероксид бензоїлу, персульфати, такі як персульфат амонію, активовані форми кисню, такі як озон, перманганати, такі як перманганат калію, перхлорати, такі як перхлорат натрію й гіпохлорити, такі як гіпохлорит натрію (домашній відбілювач).

У деяких ситуаціях pH підтримується на рівні або нижче приблизно 5,5 під час контакту, наприклад, від 1 до 5, від 2 до 5, від 2,5 до 5 або від приблизно 3 до 5. Умови окислення також можуть включати період контакту від 2 до 12 годин, наприклад, від 4 до 10 годин або від 5 до 8 годин. У деяких випадках температуру підтримують на рівні або нижче 300 °C, наприклад, на рівні або нижче 250, 200, 150, 100 або 50 °C. У деяких випадках температура залишається практично на рівні навколишнього середовища, наприклад, рівної або приблизної рівної 20-25 °C.

У деяких варіантах втілення винаходу застосовують один або більше окислювачів, таких як газ, що генерує озон на місці - in-situ шляхом опромінення матеріалу через повітря пучком частинок, таких як електрони.

У деяких варіантах втілення винаходу суміш додатково включає один або більше гідроксіонів, таких як 2, 5-диметоксигідроксінон (ДМГХ) і/або один або більше бензохінонов, таких як 2, диметокси-1, 4-бензохінон (ДМБХ), що полегшують реакції переносу електрона.

У деяких варіантах втілення винаходу один або більше окислювачів утворюються електрохімічним шляхом на місці - in-situ. Наприклад, пероксид водню й/або озон можуть утворюватися електрохімічним шляхом у контактному або реакційному посуді.

Інші способи для підвищення розчинності, зниження стійкості до розкладання або для функціоналізації.

Кожен зі способів цього розділу можна використовувати окремо без кожного з описаних тут способів або в комбінації з кожним з описаних тут способів (у будь-якому порядку): паровий вибух, хімічна обробка (наприклад, кислотна обробка (включаючи обробку концентрованими й розведеними мінеральними кислотами, такими як сірчана кислота, соляна кислота, і обробку органічними кислотами, такими як трифтороцтова кислота) і/або обробку основами (наприклад, обробку вапном або гідроксидом натрію), обробку ультрафіолетовим випромінюванням, обробку шнековим екструдером (див. наприклад, публікацію США No. 13/099151, обробку розчинником (наприклад, обробку іонними рідинами) і обробку в криогенному млині (див. наприклад, публікацію США No. 12/502629, зараз патент США No. 7900857).

## ВИРОБНИЦТВО ПАЛИВ. КИСЛОТ. СКЛАДНИХ ЕФІРІВ Й ІНШИХ ПРОДУКТІВ І ВИКОРИСТАННЯ

Типова сировина, отримане щонайменше частково з рослин, містить целюлозу, геміцеллюлозу й лігнін плюс у менших кількостях білки, екстрагуєм) речовини й мінерали. Після того як сировина піддали одному або більше з етапів обробки, описаних вище, складні вуглеводи, що втримуються у фракціях целюлози й геміцеллюлози, можна в деяких випадках переробити в цукри, у деяких випадках, у комбінації з кислотним або ферментативним гідролізом. Цукри, що вивільняються, можна перетворити в різні продукти, такі як спирти або органічні кислоти. Одержуваний продукт залежить від використововуваного мікроорганізму й умов, у яких протікають біопроцеси. В інших варіантах втілення винаходу оброблений сировина можна піддати термохімічній конверсії або іншій переробці.

Приклади способів подальшої переробки обробленого сировини описані в наступних розділах.

#### Цукрофікація

Для того, щоб перетворити оброблену сировину в форму, яку легко можна ферментувати, у деяких втіленнях винаходу целюлозу в сировині спочатку гідролізують до низькомолекулярних вуглеводів, таких як цукор, за допомогою агента оцукрювання, наприклад, ензима, - цей процес називається цукрофікацією. У деяких втіленнях винаходу агент оцукрювання містить кислоту, наприклад, мінеральну кислоту. При використанні кислоти можуть утворюватися побічні продукти, що є токсичними для мікроорганізмів, і в цьому випадку процес може додатково включати видалення таких побічних продуктів. Видалення можна здійснювати з використанням активованого вуглецю, наприклад, активованого деревного вугілля, або іншим відповідним способом.

Оброблену сировину можна гідролізувати, використовуючи ензим, наприклад, поєднуючи матеріал і ензим у розчиннику, наприклад, у водяному розчині.

Ензими й організми, що руйнують біомасу, що розщеплюють біомасу, таку як целюлозні й/або лігнінові ділянки сировини, містять або виробляють різні целюлолітичні ензими (целюлази), лігнінази або різні низькомолекулярні метаболіти, що руйнують біомасу. Ці ензими можуть бути комплексом ензимів, що які діють синергетично, щоб спричинити розпад кристалічної целюлози або лігнінових ділянок біомаси. Приклади целюлолітичних ензимів включають: ендоглюканази, целобіогідралази і целобіази (β-глюкозидази). Целюлозний субстрат спочатку гідролізують ендоглюконазами на випадково розташованих ділянках з одержанням олігомерних напівпродуктів. Потім ці напівпродукти є субстратами для екзо-розщеплення глюконазами, такими як целобіогідралаза з одержанням целобіози з кінців полімерного ланцюга целюлози. Целобіоза є водорозчинним 1, 4-зв'язаним димером глюкози. І нарешті, целобіаза розщеплює целобіозу, в результаті чого утворюється глюкоза.

#### Ферментація

Мікроорганізми можуть виробляти ряд корисних напівпродуктів і продуктів у ході ферментації низькомолекулярного цукру, отриманого при оцукрюванні обробленої сировини. Наприклад, ферментація або інші біопроцеси можуть давати спирти, органічні кислоти, вуглеводні, водень, білки або суміші з будь-яких із цих матеріалів.

Дріжджі й бактерію *Zytoponas*, наприклад, можна використовувати для ферментації або перетворення. Інші мікроорганізми обговорені нижче в розділі "Матеріали". Оптимальний рН для ферментації становить від приблизно рН 4 до 7. Оптимальний рН для дріжджів дорівнює від приблизно рН 4 до 5, у той час як оптимальний рН для *Zytoponas* дорівнює від приблизно рН 5 до 6. Типові тривалості періоду ферментації становлять приблизно від 24 до 168 (наприклад, 24-96 годин) годин при температурі в діапазоні від 20 °C до 40 °C (наприклад, від 26 °C до 40 °C), однак, термофільні мікроорганізми віддають перевагу більш високим температурам.

У деяких варіантах втілення винаходу, наприклад, при використанні анаеробних організмів щонайменше частину ферментації проводять під час відсутності кисню, наприклад, під подушкою з інертного газу, такого як N<sub>2</sub>, Ar, He, CO<sub>2</sub> або їх сумішей. Крім того, суміш можна постійно продувати інертним газом, що проходить через ємність під час частини або всієї ферментації. У деяких випадках анаеробних умов можна досягти або підтримувати шляхом виробництва діоксида вуглецю під час ферментації, без необхідності додаткового інертного газу.

У деяких варіантах втілення винаходу весь або частина процесу ферментації може бути зупинений перед тим, як низькомолекулярний цукор повністю перетвориться в продукт (наприклад, етанол). Напівпродукти ферментації включають високу концентрацію цукру й вуглеводів. Цукор й вуглеводи можуть бути виділені, як описано нижче. Ці напівпродукти ферментації можна використовувати для виробництва продуктів харчування для споживання людиною або тваринами. Додатково або альтернативно напівпродукти ферментації можна подрібнити до частинок дрібного розміру в лабораторному млині з нержавіючої сталі, щоб одержати речовину, що нагадує борошно.

Ферментації включають способи й продукти, описані в попередній заявці США No. 61/579559, поданої в грудні 2011 року й попередній заявці США No. 61/579576, поданої в грудні 2011 року, включених сюди шляхом посилання.

Можна використовувати мобільні ферментери, як описано в попередній патентній заявці США No. 60/832735, зараз опублікованій Міжнародній заявці No. WO 2008/011598. Аналогічно, устаткування для цукрофікації може бути мобільним. Крім того, цукрофікацію й/або ферментацію можна здійснювати частково або повністю під час транспортування.

#### Паливні елементи

В описані тут способах, де отримують розчин або суспензію цукру, цей розчин або суспензію можна згодом використовувати в паливному елементі. Наприклад, паливні елементи, що утилізують цукри, отримані із целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів, описані в попередній заявці США No. 61/579568, поданої 22 грудня 2011 року, повний опис якої включений сюди шляхом посилання.

#### Термохімічна конверсія

Термохімічної конверсії можна піддавати оброблену сировину, щоб одержати один або більше бажаних напівпродуктів і/або продуктів. Термохімічна конверсія включає зміну молекулярних структур вуглецевмісного матеріалу при підвищеній температурі. Конкретні приклади включають газифікацію, піроліз, перетворення, часткове окислення й суміші з них (у будь-якому порядку).

Газифікація перетворює вуглецевмісні матеріали в синтетичний газ (синтез-газ), що може включати метанол, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю й водень. Багато мікроорганізмів, такі як ацетонени або гомоацетогени, здатні переробляти синтез-газ, отриманий термохімічною конверсією біомаси, з виробленням продукту, що включає спирт, карбонову кислоту, сіль карбонової кислоти, складний ефір карбонової кислоти або суміш із них. Газифікацію біомаси (наприклад, целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів) можна здійснювати різними способами. Наприклад, газифікацію можна здійснювати, використовуючи ступеневу парову конверсію в реакторі із псевдозрідженим шаром, у якому вуглецевий матеріал спочатку піддають піролізу під час відсутності кисню й потім пари піролізу перетворюють у синтез-газ, використовуючи пару, що забезпечує додаткову кількість водню й кисню. У цьому способі технологічне тепло одержують спалюванням вугілля. В іншому способі використовується шнековий реактор, у який на етапі піролізу вводять вологу й кисень, і технологічне тепло утворюється від згоряння деякої кількості газу, одержуваного на останньому етапі. Інший спосіб використовує парову конверсію в потоці, при якій і зовнішня пара й повітря вводять в одноступінчастий реактор газифікації. При газифікації із частковим окисненням чистий кисень використовується без пари.

#### ПОСТ-ПЕРЕРОБКА

##### Дистиляція

Після ферментації отримані текучі середовища можна дистилювати, використовуючи, наприклад, "бражну колону", щоб відокремити етанол та інші спирти від більшої частини води й залишкових твердих речовин. Пара, що виходить із бражної колони може містити, наприклад, 35 % мас. етанолу й може бути подана в ректифікаційну колону. Суміш етанолу й води, що є майже азеотропною (92,5 %), яка виходить із ректифікаційної колони, може бути очищена до чистого (99,5 %) етанолу за допомогою молекулярних сит у паровій фазі. Кубові залишки із бражної колони можуть бути спрямовані на першу ступінь триступінчастого випарника. Дефлегматор ректифікаційної колони може забезпечувати теплом цю першу ступінь. Після першої ступені тверді залишки можна виділити за допомогою центрифуги й висушити на роторній сушарці. Частину (25 %) фугата із центрифуги можна повернути в цикл на ферментацію, а іншу частину направити на другу і третю ступені випарника. Більшу частину конденсату випарника можна повернути в процес як досить чистий конденсат, відділивши невелику частину для обробки стічних вод, щоб запобігти накопиченню низькокиплячих сполук.

##### Інші можливі способи переробки цукрів

Переробка під час або після цукрофікації може включати виділення й/або концентрування цукрів шляхом хроматографії, наприклад, хроматографії із псевдозрідженим шаром, осадження, центрифугування, кристалізації, випару розчинника і їх комбінації. На додаток, або в деяких випадках, переробка може включати ізомеризацію одного або більше із цукрів у розчині або в суспензії. Додатково, або як варіант, розчин або суспензія цукру може бути оброблена хімічно, наприклад, глюкозу й ксилозу можна піддати гідрогенізації з одержанням сорбітола й ксилітола, відповідно. Гідрогенізацію можна здійснювати з використанням каталізатора, наприклад, Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/C, нікель Ренея в комбінації з H<sub>2</sub> під високим тиском, наприклад, від 10 (0,07 Мпа) до 12000 фунт/кв. дюйм (82,74 Мпа).

Деякі можливі етапи переробки описані в попередній заявці США No. 61/579552, поданої 22 грудня 2011 року й у попередній заявці США No. 61/579576, поданої 22 грудня 2011 року, включених вище шляхом посилання.

#### НАПІВПРОДУКТИ Й ПРОДУКТИ

Використовуючи, наприклад, такі основні способи переробки й/або пост-переробки, оброблену біомасу можна перетворити в один або більше продуктів, таких як енергія, палива, продукти харчування й матеріали. Конкретні приклади продуктів включають, але не обмежуються ними, водень, цукри (наприклад, глюкоза, ксилоза, арабіноза, маноза, галактоза,

фруктоза, дисахариди, олігосахариди й полісахариди), спирти (наприклад, одноатомні спирти або двоатомні спирти, такі як етанол, н-пропанол, ізобутанол, втор-бутанол, трет-бутанол, або н-бутанол), гідратовані спирти або водні спирти, наприклад, що містять більше ніж 10 %, 20 %, 30 % або навіть більше ніж 40 % води, цукри, біодизель, органічні кислоти (наприклад, оцтову кислоту й/або молочну кислоту), вуглеводні, побічні продукти (наприклад, білки, такі як целюлолітичні білки (ензими) або білки одноклітинних) і суміші з будь-яких цих продуктів у будь-якій комбінації або відносній концентрації й у деяких випадках у комбінації з будь-якими добавками, наприклад, добавками для палива. Інші приклади включають карбонові кислоти, такі як оцтова кислота або бутанова кислота, солі карбонових кислот, суміш із карбонових кислот і солей карбонових кислот і складні ефіри карбонових кислот (наприклад, метиловий, етиловий і н-пропиловий складні ефіри), кетони, альдегіди, альфа-, бета-ненасичені кислоти, такі як акрилова кислота, олефіни, такі як етилен і суміші з будь-яких з них. Інші спирти й похідні спиртів включають пропанол, пропіленгліколь, 1, 4-бутандіол, 1, 3-пропандіол, спирти цукрів (наприклад, еритритол, гліколь, гліцерин, сорбітол, трейтол, арабітол, рибітол, манітол, дульцитол, фуцитол, ідітол, ізомальт, мальтітол, лактітол, ксилітол й інші поліоли), метилові або етилові складні ефіри з будь-яких із цих спиртів. Інші продукти включають метилакрилат, метилметакрилат, молочну кислоту, пропіонову кислоту, бутанову кислоту, бурштинову кислоту, 3-гідроксипропіонову кислоту, сіль із кожної із цих кислот і суміш із кожної із цих кислот і відповідних солей.

У деяких варіантах втілення винаходу, використовуючи, наприклад, такі основні способи переробки й/або пост-переробки, оброблену біомасу можна перетворити в платформу хімічних продуктів. Наприклад, як зазначено вище, оброблену масу можна перетворити в бутаноли (наприклад, ізобутанол, втор-бутанол, трет-бутанол або н-бутанол), які є важливою платформою хімічних продуктів. Наприклад, дегідратацією бутанолов можна одержати бутени, такі як 1-бутен, цис-2-бутен, транс-2-бутен й ізобутен, що є високоцінним вихідним матеріалом для синтетичних палив, мастильних матеріалів і інших цінних хімічних продуктів. Конкретно, 1-бутен можна використовувати в створенні полімерів, наприклад, лінійного поліетилену низкою щільності, ізомери 2-бутена є цінними вихідними матеріалами для мастильних речовин і хімічних продуктів для сільськогосподарства й, ізобутен можна полімеризувати з одержанням бутілового каучуку, метил-трет-бутілового ефіру й ізооктану. На додаток, синтетичний нафтовий гас можна синтезувати олігомеризацією бутенів. Інші напівпродукти й продукти, включаючи харчові продукти й фармацевтичні продукти, наприклад, їстівні матеріали, обрані із групи, що складається з фармацевтичних препаратів, нутрицевтиків, білків, жирів, вітамінів, масел, волокон, мінералів, цукрів, вуглеводів і спиртів, описані в публікації США No. 12/417900, повний опис якої включений сюди шляхом посилання.

#### МАТЕРІАЛИ

##### Модифіковані рослинні матеріали

Рослинну сировину одержують щонайменше частково з одного або більше типів модифікованих рослин, описаних тут. У деяких випадках сировина включає більше, чим один тип рослини й/або більше, чим одну частину рослини, наприклад, черешок, плід і качан кукурудзи. Рослина може бути, наприклад, кукурудзою, соєю, буряком, хлопком, рапсом, картоплею, рисом, люцерною або цукровим очеретом. Рослина також може бути кожним з багатьох типів генетично модифікованих рослин, що вирощують. Сировина може містити суміш різних типів рослин, різних частин конкретної рослини й/або сумішей рослинних матеріалів з іншими матеріалами, наприклад, матеріалами біомаси.

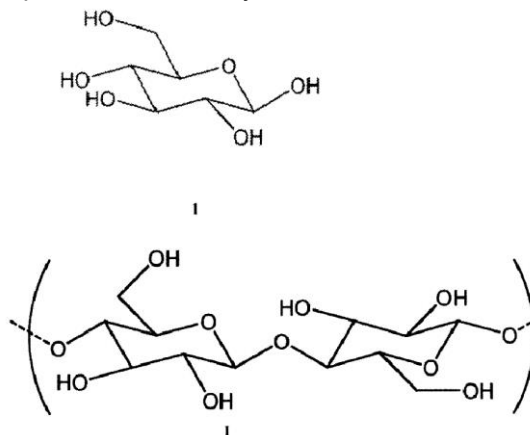
У деяких випадках можна використовувати рослину повністю. Наприклад, у випадках, коли посіви зазнають згубний вплив несприятливих умов (наприклад, посуха, заморозок, повені, шкідники), зіпсовані посіви можна використовувати в способах і процесах, описаних тут.

##### Інші сировинні матеріали

На додаток або як альтернатива модифікованим рослинним матеріалам, описаним тут, сировина може включати інші матеріали, наприклад, матеріали біомаси, що можуть бути або можуть не бути генетично модифікованими. Біомаса може бути, наприклад, целюлозним або лігноцелюлозним матеріалом. Такі матеріали включають папір і паперові продукти (наприклад, папір з полімерним покриттям або крафт-папір), деревину, споріднені деревині матеріали, наприклад, пресовану деревину, трави, рисову лушпайку, макуху, джут, коноплю, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, просо, люцерну, сіно, кукурудзяні качани, кукурудзяну соломі, кокосові волокна; і матеріали з високим змістом  $\alpha$ -целюлози, наприклад, хлопок. Сировина може бути отримана з первинних відходів текстильних матеріалів, наприклад, залишків, споживчих відходів, наприклад, клаптиків. Наряду з первинними сировинними матеріалами також можна використовувати як джерела волокон споживчі матеріали, що були у вживанні, промислові

(наприклад, відходи виробництва) і перероблені відходи (наприклад, відходи від переробки паперу). Сировину на основі біомаси також можна одержати або виробити з людських (наприклад, стічні води), тваринних і рослинних відходів. Додаткові целюлозні й лігноцелюлозні матеріали описані в патентах США №№. 6448307; 6258876; 6207729; 5973035 і 5952105.

- 5 У деяких варіантах втілення винаходу матеріал біомаси включає вуглевод, що має один або більше,  $\beta$ -1, 4-зв'язки, що й має значення середньої молекулярної ваги від приблизно 3000 до 50000. Такий вуглевод є або містить целюлозу (I), яка утворюється з ( $\beta$ -глюкози 1) шляхом конденсації  $\beta$ (1,4)- глікозидних зв'язків. Цей зв'язок відрізняється за розташуванням від  $\alpha$ (1,4)- глікозидних зв'язків, що є у крохмалі й інших вуглеводах.



- 10 Крохмалисті матеріали включають сам крохмаль, наприклад, кукурудзяний крохмаль, пшеничний крохмаль, картопляний крохмаль або рисовий крохмаль, похідне крохмалю, або матеріал, що включає крохмаль, такий як їстівний харчовий продукт або сільськогосподарські культури. Наприклад, крохмалистим матеріалом може бути аракача, гречка, банан, ячмінь, маніока, кудзу, кислиця, саго, сорго, звичайна картопля, солодка картопля, таро, ямс, або один або більше бобів, таких як кінські боби, сочевиця або горох.

Суміші з будь-яких двох або більше крохмалистих матеріалів також є крохмалистими матеріалами.

- У деяких випадках біомаса є мікробіологічним матеріалом. Мікробіологічні джерела включають, але не обмежуються ними, будь-який, що зустрічається в природі або генетично модифікований мікроорганізм, або організм, що містить або здатний забезпечити джерело вуглеводів (наприклад, целюлозу), наприклад, одноклітинні організми, наприклад, тваринні одноклітинні організми (наприклад, протозоа, такі як джгутикові, амебоподібні, інфузорії й споровики) і рослинні одноклітинні організми (наприклад, водорості, такі як альвеолобіонти, хлораракніофіти, криптофіти, евлени, глаукофіти, гаптофіти, червоні водорості, стромінопіли й хлоробіонти). Інші приклади включають морські водорості, планктони (наприклад, макропланктони, мезопланктон, мікропланктони, нанопланктон, пікопланктон і фемтопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грам позитивні бактерії, грам негативні бактерії й екстремофіли), дріжджі й/або їх суміші із усіх наведених. У деяких випадках мікробіологічна біомаса може бути отримана із природних джерел, наприклад, з океану, озер, водойм, наприклад, із солоною водою або прісною водою, або з наземних джерел. Альтернативно або на додаток мікробіологічна біомаса може бути отримана з культуральних систем, наприклад, великомасштабних сухих і вологих культуральних систем.

Агенти оцукрювання

- 35 Відповідні ензими включають целобіази й целюлази, здатні розкладати біомасу.

Відповідні целобіази включають целобіазу з *Aspergillus niger*, що продається під торговельною маркою NOVOZYME 188™.

- Целюлази здатні розкладати біомасу й можуть мати грибкове або бактеріальне походження. Відповідні ензими включають целюлази з родів *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* і *Trichoderma*, і включають види *Humicola*, *Coprinus*, *Thielavia*, *Fusarium*, *Myceliophthora*, *Acremonium*, *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Penicillium* або *Aspergillus* (див. наприклад, EP 458162), особливо ті, що виробляються штамом, обраним з видів *Humicola insolens* (за новою класифікацією *Scytalidium thermophilum*, див. наприклад, патент США No. 4435307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachypenum*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum*, і *Acremonium*

furatum; переважно з видів *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium* sp. RYM-202, *Acremonium* sp. CBS 478.94, *Acremonium* sp. CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, *Cephalosporium* sp. CBS 535.71, *Acremonium brachypenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62, і *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Целюлолітичні ензими також можуть бути отримані з *Chrysosporium*, переважно штама *Chrysosporium lucknowense*. Крім того, можна використовувати *Trichoderma* (зокрема, *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei*, і *Trichoderma koningii*), алкалофільні *Bacillus* (див., наприклад, патент США No. 3844890 і EP 458162), і *Streptomyces* (див., наприклад, EP 458162).

Можна використовувати ензимні комплекси, такі як доступні від Genencore під торговельної маркою ACCELLERASE®, наприклад, ензимний комплекс Accellerase® 1500. Ензимний комплекс Accellerase 1500 містить трохи ензимних активностей, головним чином, екзоглюконазу, ендоглюконазу (2200-2800 СМС Од./г), геміцелюлазу й бета-глюкозидазу (525-775 рNPG Од./г), і має рН від 4,6 до 5,0. Активність ендоглюконази в ензимному комплексі виражається в одиницях активності карбоксиметилцелюлози (Од. СМС), у той час як активність бета-глюкозидози виражається в одиницях активності рNP-глюкозиду (Ед. рNPG). В одному варіанті втілення винаходу використовується суміш ензимного комплексу Accellerase® 1500 і целобіази NOVOZYME™ 188.

#### Агенти ферментації

Мікроорганізм(-и), що використовують у ферментації, можуть бути природними мікроорганізмами й/або мікроорганізмами, створеними за допомогою генної інженерії. Наприклад, мікроорганізм може бути бактерією, наприклад, целюлолітичною бактерією, грибом, наприклад, дріжджами, рослиною або одноклітинним організмом, наприклад, водоростями, протозою або одноклітинним організмом, подібним грибку, наприклад, слизової ціпллю. Якщо організми сумісні, то можна використовувати суміші організмів.

Відповідні мікроорганізми ферментації мають здатність перетворювати вуглеводи, такі як глюкоза, фруктоза, ксилоза, арабіноза, маноза, галактоза, олігосахариди або полісахариди в продукти ферментації. Мікроорганізми ферментації включають штами роду *Sacchromyces* spp. наприклад, *Sacchromyces cerevisiae* (пекарські дріжджі), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; роду *Kluuveromyces*, наприклад, види *Kluuveromyces marxianus*, *Kluuveromyces fragilis*; роду *Candida*, наприклад, *Candida pseudotropicalis*, і *Candida brassicae*, *Pichia stipitis* (споріднений *Candida shehatae*, роду *Clavispora*, наприклад, види *Clavispora lusitaniae* і *Clavispora oruntiae*, роду *Pachysolen*, наприклад, вид *Pachysolen tannophilus*, роду *Bretannomyces*, наприклад, види *Bretannomyces clausenii* (Philippidis, G. P., 1996, *Cellulose bioconversion technology* (Технологія біоконверсії целюлози), в *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*, (Підручник з біоетанолу: Виробництво й використання) Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Вашингтон, DC, 179-212). Інші підходящі мікроорганізми включають, наприклад, *Zymomonas mobilis*, *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, supra), *Clostridium saccharobutylacetonicum*, *Clostridium saccharobutylicum*, *Clostridium Puniceum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium acetobutylicum*, *Moniliella pollinis*, *Yarrowia lipolytica*, *Aureobasidium* sp., *Trichosporonoides* sp., *Trigonopsis variabilis*, *Trichosporon* sp., *Moniliellaacetoabutans*, *Typhula variabilis*, *Candida magnoliae*, *Ustilaginomycetes*, *Pseudozyma tsukubaensis*, види дріжджів родів *Zygosaccharomyces*, *Debaryomyces*, *Hansenula* і *Pichia*, і темні гриби роду *Torula*.

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

#### ІНШІ ВАРІАНТИ ВТІЛЕННЯ ВИНАХОДУ

Описаний ряд варіантів втілення винаходу. Проте, зрозуміло, що різні модифікації можуть бути зроблені, не відступаючи від суті й об'єму винаходу.

Наприклад, робочі параметри кожного з етапів переробки, описаних тут, можна скорегувати, виходячи зі змісту лігніну в сировині, як описано в публікації США No. 12/704519, повний опис якої включений сюди шляхом посилання.

Спосіб може включати будь-які з особливостей, описані в заявці США серійний No. 13/276192, повний опис якої включений сюди шляхом посилання, включаючи обробку целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу для зміни структури матеріалу шляхом опромінення матеріалу випромінюванням відносно низьковольтного, високоенергетичного електронного пучка, шляхом кип'ятіння або вимочування сировини перед цукрофікацією і

опромінення целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу електронним пучком при рівні радіації щонайменше 0,5 Мрад/сек.

Незважаючи на те, що можливо виконати всі описані тут способи на одному фізичному місці, у деяких варіантах втілення винаходу переробки здійснюють на декількох ділянках і/або їх можна виконувати під час транспортування.

Лігнін, що вивільняється в будь-якому способі, описаному тут, можна вловити й використовувати. Наприклад, лігнін можна використовувати, як виділений у якості полімеру, або він може бути синтетичним шляхом перетворений в інші полімери. У деяких випадках його можна використовувати в якості джерела енергії, наприклад, спалити для одержання тепла. У деяких випадках його також можна перетворити в лігносульфонати, що можна використовувати в якості зв'язувальної речовини, диспергаторів, емульгаторів або як комплексоутворювачі. Вимір змісту лігніну вихідної сировини можна використовувати в процесі управління такими процесами захоплення лігніну.

При використанні в якості зв'язувальної речовини лігнін або лігносульфат можна, наприклад, використовувати у вугільних брикетах, у кераміці, для зв'язування вуглецевої сажі, для зв'язування добрив і гербіцидів, у якості приглушувача пилу, у виробництві фанери й деревно стружкової плити, для зв'язування кормів для тварин, у якості зв'язувальної речовини для скловолокна, у якості зв'язувальної речовини в мастиці для приклеювання лінолеуму і як структуроутворювач ґрунту.

У якості диспергатора лігнін або лігносульфати можна використовувати, наприклад, у цементних сумішах, глині й кераміці, барвниках і пігментах, у дубителях для шкіри й у гіпсокартоні.

У якості емульгатора лігнін або лігносульфати можна використовувати, наприклад, в асфальті, пігментах і барвниках, пестицидах і воскових емульсіях.

У якості комплексоутворювача лігнін або лігносульфати можна використовувати, наприклад, у системах з поживними мікроелементами, миючих засобах і системах обробки води, наприклад, у бойлерах і системах охолодження.

У якості джерела тепла лігнін звичайно має більш високий енерговміст, ніж голоцелюлоза (целюлоза й геміцелюлоза), оскільки він містить більше вуглецю, ніж гомоцелюлоза. Наприклад, сухий лігнін може мати енерговміст від приблизно 11000 (25,586 МДж/кг) до 12500 БТО/фунт (29,075 МДж/кг) у порівнянні з 7000 (16,28 МДж/кг) і 8000 БТО/фунт (18,608 МДж/кг) для голоцелюлози. Тому лігнін може бути ущільнений і перетворений у брикети й паливні гранули. Наприклад, лігнін можна перетворити в гранули будь-яким описаним тут способом. Для вповільненого горіння брикета або гранули лігнін можна зв'язати поперечними зв'язками шляхом застосування дози випромінювання від приблизно 0,5 Мрад до 5 Мрад. Поперечне зв'язування приводить до більш повільного горіння форми-фактора. Форм-фактор, такий як гранула або брикет, можна перетворити в "синтетичне вугілля" або деревне вугілля шляхом піролізу у відсутності повітря, наприклад від 400 до 950 °С. Перед піролізом може бути бажаним зв'язати лігнін поперечними зв'язками, щоб зберегти його структурну цілісність.

Відповідно, інші варіанти втілення винаходу знаходяться в межах об'єму наступної формули винаходу.

#### ПРИКЛАДИ ГЕНЕТИЧНО МОДИФІКОВАНИХ РОСЛИН

Наступні патенти США й патентні заявки США розкривають, наприклад, генетично модифікований матеріал (наприклад, рослини, частини рослин) для способів, описаних тут, або разом з будь-якими матеріалами, описаними тут.



7566817	7763783	7714209	7659459	7615694	7534943
7652202	7763782	7714208	7659458	7615693	7531724
7569747	7763780	7709712	7659457	7615692	7528305
7405344	7759563	7709711	7659456	7612268	7528304
7683237	7759562	7709710	7659455	7612267	7525029
7615621	7759561	7709709	7655849	7612266	7525027
7816591	7759560	7709708	7655847	7612260	7525026
7816590	7759559	7705221	7655846	7608765	7521614
7816589	7750215	7705220	7655845	7608763	7521613
7816587	7745707	7705216	7655844	7608762	7521612
7807904	7741547	7700859	7655841	7605316	7521609
7807903	7741546	7700858	7642433	7605315	7521607
7807902	7737348	7700857	7642432	7605314	7518044
7807901	7737347	7692077	7642431	7605313	7518043
7807900	7737346	7692076	7642430	7605312	7518042
7807899	7737345	7687689	7642429	7605311	7518041
7807898	7737344	7683243	7642428	7605309	7514612
7807897	7737343	7683242	7638694	7601900	7514611
7807896	7732685	7683241	7638693	7601899	7514610
7807895	7732684	7683239	7638692	7598441	7514609
7807894	7728208	7678976	7638691	7598440	7511204
7807893	7723589	7678975	7638690	7595440	7511203
7807892	7723588	7678974	7638689	7595439	7511202
7807891	7723587	7678973	7632995	7595438	7511201
7807890	7723586	7678972	7632994	7595437	7511200
7807889	7723585	7678971	7632990	7592527	7507880
7807888	7718870	7678970	7629519	7592526	7507879
7807887	7718869	7678969	7629518	7592525	7504569
7804011	7718868	7678968	7629517	7592521	7504567
7804010	7718867	7678967	7629516	7592520	7504566
7804009	7718866	7678966	7629515	7582434	7501565
7804008	7718865	7674961	7626101	7576265	7501564
7804007	7718864	7671256	7626100	7566822	7498494
7804006	7718863	7667113	7626099	7563966	7495157
7804005	7718862	7667112	7626098	7563965	7495156
7804004	7718861	7667111	7622660	7560625	7495155
7804003	7718860	7667110	7622659	7557279	7488874
7804002	7718859	7667109	7619153	7550655	7488873
7804001	7714216	7663037	7619152	7547827	7488872
7804000	7714215	7663036	7619151	7547826	7485783
7803999	7714214	7663035	7619150	7547824	7479589
7786359	7714213	7663034	7619147	7544868	7479586
7781651	7714212	7659462	7615697	7544867	7479585
7781650	7714211	7659461	7615696	7541527	7476785
7772469	7714210	7659460	7615695	7541523	7476784

7476783	7381870	7262348	7179972	7737332	7544863
7473830	7381869	7259303	7179969	7732679	7544862
7473829	7381868	7256335	7176365	7728206	7534939
7473826	7375266	7256334	7173172	7718854	7531718
7470839	7375265	7256333	7169983	7714202	7528246
7470836	7371948	7250564	7166778	7714201	7521594
7468477	7371947	7247777	7166777	7709706	7511130
7462765	7371946	7241944	7166776	7709705	7465849
7462764	7371945	7235726	7164068	7388135	7423203
7462763	7368643	7235725	7164065	7388134	7417177
7459613	7368640	7235724	7161070	7381861	7417176
7459612	7365252	7235722	7161069	7253345	7408096
7459611	7365251	7235720	7157630	7250563	7405343
7456345	7365250	7232945	7157626	7247774	7385107
7456344	7365249	7232944	7157625	7223907	7365241
7456343	7361820	7232943	7157624	7189514	7335812
7456342	7361819	7230173	7157281	RE39,580	7329799
7453031	7361818	7227062	7154031	7816581	7304206
7453030	7361817	7227061	7151208	7812219	7294711
7449622	7361815	7223908	7148410	7807874	7288408
7449621	7361814	7220900	6906250	7807873	7268276
7449620	7358427	7217874	6864409	7807812	7262339
7449619	7355107	7217873	6855877	7807811	7250501
7439424	7351890	7217872	6825400	7803928	7244877
7432427	7351888	7217871	6114610	7799970	7230165
7432426	7342156	7211717	6103959	7790953	7227056
7429696	7342155	7211716	6103958	7786353	7217867
7423207	7342152	7208663	6084161	7786350	7217865
7423206	7339101	7208662	6054640	7750207	7205457
7423204	7339100	7208661	7112725	7745694	7195917
7417183	7339099	7208660	7825304	7728190	7186893
7417182	7339098	7205466	7825303	7714189	7157619
7414181	7335827	7205465	7825302	7705201	7151204
7408099	7335826	7205464	7825301	7700838	7148398
7399915	7335822	7199291	7825300	7692067	7141722
7399912	7329803	7199290	7825300	7674952	7138278
7399911	7321088	7193146	7820888	7674894	7122719
7394003	7321087	7193143	7820887	7662940	7112717
7390946	7321066	7189906	7803997	7655838	7078592
7390945	7321085	7189904	7799972	7635764	7067722
7388140	7321084	7189903	7750213	7625738	7064249
7388139	7319182	7186906	7750212	7615680	7022897
7385122	7317155	7186904	7745704	7605244	6943281
7385121	7297848	7186903	7741543	7601890	6916970
7385120	7294772	7186901	7737335	7595382	6841717
7381874	7288704	7186899	7737334	7589188	6822142
7381873	7268279	7183471	7737333	7553952	6803501

6620988	7728196	7626089	7557277	7491870	7381867
6538179	7723583	7626088	7557276	7488869	7381866
6538178	7714198	7626087	7557275	7488868	7378578
6501009	7709703	7626086	7557274	7488867	7378577
6476295	7705211	7622646	7557273	7485781	7375262
6448476	7705208	7622645	7557272	7485780	7371938
6448473	7705207	7622644	7557271	7482516	7368637
6284949	7700849	7622643	7557270	7479583	7368635
6281016	7700847	7622642	7554016	7479582	7358420
6177615	7700846	7619143	7554015	7468474	7355103
6175061	7700844	7619142	7554014	7459609	7355102
6156573	7700843	7619141	7554013	7453029	7351886
6107549	7692070	7619140	7550653	7453028	7351885
6023013	7687686	7619139	7531722	7446244	7345228
5463175	7687685	7615688	7531721	7442864	7345227
7531725	7687684	7615687	7531720	7442863	7345226
7468476	7678965	7612259	7531719	7442862	7345225
7253346	7678964	7608761	7528306	7442860	7345224
7214863	7678963	7605306	7528301	7439422	7342151
7186900	7678962	7598434	7525028	7423200	7342150
7166780	7659454	7595435	7525025	7423199	7332656
7166779	7659453	7592517	7525019	7414177	7332655
7157628	7659452	7592516	7525018	7414176	7329801
7157627	7655839	7592514	7525017	7408097	7326832
7563949	7652199	7592513	7521608	7405349	7321082
7807884	7652198	7592512	7521605	7405348	7321079
7799973	7652197	7592511	7518036	7399909	7314983
7790964	7649129	7582810	7514607	7399907	7314982
7786357	7649128	7579525	7514606	7396983	7314981
7781649	7649127	7579524	7514605	7394000	7314980
7777104	7649126	7579523	7514604	7390942	7312382
7777103	7642413	7572960	7514603	7390941	7312380
7767887	7642412	7572958	7514602	7390940	7309818
7759556	7642411	7572957	7507878	7390939	7307201
7759553	7642410	7572956	7507877	7390938	7304218
7759551	7642409	7569752	7504565	7388132	7304214
7732677	7642408	7569751	7504564	7388131	7304213
7732676	7642407	7569750	7501563	7388130	7301076
7732675	7632987	7566821	7501562	7385117	7297843
7732674	7632985	7566820	7501560	7385116	7294770
7732673	7629510	7563955	7498491	7385115	7294768
7732672	7629509	7563954	7498490	7385113	7294765
7728204	7629508	7563953	7498489	7385112	7294764
7728203	7629507	7560619	7498486	7385111	7294763
7728202	7629506	7560618	7498485	7385110	7291771
7728201	7626091	7560617	7498484	7385109	7291769
7728199	7626090	7560616	7491871	7385108	7285704

7279621	7132591	7045687	6900373	6080916	5902923
7276648	7129399	7045686	6900372	6063990	5898100
7271324	7126046	7041881	6894207	6063989	5880346
7265277	7119260	7041880	6888049	6051761	5880345
7265276	7119259	7041879	6888048	6043414	5880344
7265275	7119258	7038114	6884927	6040499	5872304
7265274	7115801	7034210	6884926	6037529	5872303
7265273	7109399	7034209	6884925	6034303	5866774
7265272	7105728	7030301	6884924	6034302	5866773
7265271	7105727	7030300	6884923	6034301	5866772
7265270	7105726	7019199	6881879	6034300	5866771
7259299	7102062	7012174	6875908	6034299	5859352
7259298	7102061	7005563	6870079	6031159	5723745
7256330	7098385	7002062	6861579	6020542	7268274
7247772	7098384	7002058	6858784	6020541	7402731
7247771	7091403	6982367	6858783	6018108	6865556
7244881	7087815	6982366	6852912	6018107	5424412
7241941	7084328	6979761	6849786	6005171	5463175
7241939	7084326	6979760	6849785	6005170	5484956
7235718	7084325	6972355	6846973	6002073	5554798
7217870	7084324	6972354	6835873	5998709	559387
7217869	7081572	6972353	6828489	5998708	5641876
7217868	7078600	6969787	6815589	5998707	5659122
7196253	7078598	6967263	6815588	5998706	571084
7196252	7078597	6960707	6815587	5998705	5728925
7196251	7078595	6958436	6815586	5998704	5750871
7193140	7074989	6953876	6809237	5998703	5804425
7193139	7074988	6951973	6781040	5990391	5859347
7193137	7071390	6936754	6653534	5986179	6020190
7189900	7071389	6936753	6198027	5986178	6025545
7189898	7071388	6933423	6177618	5981851	6040497
7183467	7071387	6924418	6169227	5981850	6051753
7183465	7067723	6919498	6137034	5981849	6180774
7183464	7064253	6914174	6133510	5981848	6218188
7183463	7060878	6914173	6124527	5981845	6340593
7183462	7060877	6914172	6121518	5977449	6489542
7183461	7057096	6911585	6121517	5977448	6501009
7176359	7057095	6911581	6121516	5977447	6548291
7176358	7057094	6911580	6121515	5977444	6573240
7176357	7057093	6911579	6114604	5973235	6645497
7173168	7057092	6911578	6103957	5969218	6660911
7169976	7053280	6906248	6100454	5969217	6737273
7169975	7053279	6906247	6096949	5945588	6753483
7169974	7053272	6906246	6091005	5942666	6825400
7166774	7049494	6903253	6087562	5932786	6893872
7148408	7049493	6903251	6084159	5929310	6900371
7138570	7045691	6900376	6080918	5907088	6943282

6949696	7482510	7834247	7772465	7663031	7601894
6962705	7473819	7834246	7772370	7663029	7598443
7064249	7465850	7834245	7767889	7655848	7598442
7112665	7456337	7834240	7767888	7655843	7598439
7112725	7456335	7829764	7763778	7655842	7598438
7141722	7442853	7829760	7763465	7652201	7598437
7157281	7439417	7825310	7759564	7652200	7598435
7223907	7435875	7825309	7759555	7652195	7595436
7227056	7427698	7825308	7759554	7645923	7592524
7250501	7427696	7825307	7759544	7645922	7592523
7288643	7425666	7825299	7759543	7645921	7592522
7381861	7425665	7825294	7754949	7642421	7592519
7435807	7423196	7825234	7754948	7642420	7592505
7449564	7399904	7820895	7750216	7642419	7589264
7514544	7399903	7820894	7745706	7642418	7589263
RE38825	7375209	7820893	7745705	7642417	7589261
RE39247	7317140	7820892	7745702	7638695	7589260
7829761	7303919	7820891	7745701	7638688	7589259
7807882	7271316	7820886	7741545	7632993	7589258
7803987	7259294	7820885	7737342	7632992	7589257
7799971	7238856	7816586	7737341	7632989	7589176
7795500	7235713	7816585	7737340	7632988	7586028
7795414	7220585	7812231	7737336	7629514	7586027
7790873	7189893	7812230	7737330	7629513	7586026
7763777	7186561	7812226	7736897	7629512	7586025
7763776	7179962	7812225	7732683	7629511	7582816
7718858	7176026	7812223	7732668	7629505	7582815
7718857	7166767	7812216	7728207	7629504	7582814
7714190	7164057	7807883	7718856	7624533	7582813
7709698	7161063	7807876	7714205	7622647	7582812
7652203	7135618	7803998	7714187	7622637	7582811
7622570	7125719	7803996	7714184	7619149	7582808
7619137	7105723	7803993	7709702	7619148	7579530
7608759	7087261	7803990	7705219	7615690	7579529
7608757	7034208	7803989	7705218	7612265	7579522
7598431	6867351	7799977	7700856	7612264	7576271
7579517	6825399	7799975	7700855	7612263	7576270
7563948	6818805	7799974	7700854	7612262	7576269
7521598	6784338	7799566	7700836	7612256	7576268
7521597	6774288	7795508	7700832	7612254	7576267
7514599	6720477	7795506	7692061	7612251	7576266
7504559	6710229	7790969	7687687	7608764	7572963
7498482	6689939	7790874	7683240	7608755	7572962
7498429	6677504	7777107	7667115	7608752	7572961
7495151	6329518	7777106	7667107	7605307	7572955
7485775	6225526	7772468	7663033	7601898	7569757
7482511	7834257	7772467	7663032	7601897	7569756

7569755	7525023	7456339	7371936	7317149	7276650
7569754	7525022	7442861	7365253	7317148	7276649
7569753	7525021	7439425	7361812	7317147	7276647
7569749	7525020	7439421	7361807	7317146	7276596
7566819	7521611	7439348	7358425	7317145	7273975
7563964	7521610	7435885	7358424	7317143	7273973
7563963	7521604	7435883	7358423	7317137	7273972
7563962	7521603	7435881	7355108	7314990	7273971
7563961	7521602	7435880	7355106	7314989	7273965
7563960	7521601	7435879	7355105	7314988	7271327
7563959	7518037	7432424	7355104	7314987	7271326
7563958	7514601	7432423	7351882	7312385	7271323
7563957	7511205	7432422	7351878	7312384	7271319
7560624	7511196	7432421	7348469	7312377	7270380
7560623	7511195	7432418	7348468	7312375	7268278
7560612	7511194	7429695	7345230	7309816	7268277
7557266	7511193	7427702	7342157	7306946	7268270
7557263	7511192	7427701	7342154	7304222	7268226
7554020	7511188	7427700	7339097	7304221	7265279
7553951	7504568	7423202	7339096	7304212	7265265
7550657	7504558	7423197	7339092	7304211	7262350
7550656	7501561	7420103	7335828	7301082	7262349
7550575	7498488	7414180	7335825	7301080	7262347
7547832	7498487	7414179	7335824	7301079	7262346
7547831	7498413	7414174	7335823	7301075	7262345
7547830	7495154	7411118	7335817	7301069	7262342
7547829	7495150	7411113	7332660	7297850	7259305
7547825	7491869	7411112	7332659	7297849	7259304
7547822	7485779	7399914	7332658	7297841	7259302
7544869	7485778	7399910	7332650	7294774	7259301
7544866	7482515	7399908	7329806	7294769	7256332
7544865	7482513	7399906	7329805	7294767	7256331
7544864	7479588	7396980	7329804	7294766	7256322
7544857	7479581	7393999	7326836	7291774	7256280
7541526	7476781	7388141	7326835	7291773	7253000
7541525	7473828	7388137	7326833	7288703	7250552
7541524	7473827	7388133	7326830	7288701	7241943
7541521	7473821	7388128	7323623	7288700	7241942
7541520	7470838	7388125	7321089	7288699	7241940
7541517	7470834	7381872	7321083	7285707	7241934
7538261	7470833	7381871	7321031	7285706	7238859
7528308	7468278	7381865	7319183	7285702	7235723
7528307	7465856	7381863	7317154	7282629	7232946
7528300	7465852	7378574	7317153	7282627	7230172
7528299	7462766	7375264	7317152	7282626	7230171
7528293	7462760	7375263	7317151	7279615	7230169
7525024	7459610	7371944	7317150	7276652	7230158

7227065	7179971	7151207	7064255	7005565	6951974
7227064	7179970	7151205	7064252	7002061	6949699
7227063	7179968	7148406	7064251	7002056	6946589
7227060	7179967	7148401	7064250	6998518	6943279
7227059	7179963	7141721	7064247	6995305	6936756
7227058	7179955	7129402	7060879	6995304	6936755
7220902	7179599	7129401	7060813	6995303	6936752
7220901	7176364	7129395	7053286	6992240	6936751
7214865	7176363	7122725	7053285	6992239	6933427
7214864	7176362	7115802	7053284	6992238	6933425
7214860	7176360	7112731	7053283	6992237	6930230
7214857	7176356	7112729	7053282	6989481	6930229
7214855	7176349	7112728	7053275	6989480	6930225
7214854	7176027	7109403	7049499	6989479	6927327
7214852	7173174	7109391	7049495	6989478	6927326
7211718	7173173	7109390	7045692	6989475	6924421
7211714	7169988	7102064	7045682	6989474	6921852
7211712	7169987	7102063	7041887	6987217	6921850
7205455	7169986	7098390	7041886	6987212	6921847
7205453	7169985	7098381	7041874	6984778	6919500
RE39,562	7169984	7094957	7038109	6982371	6919499
7202403	7169980	7094956	7038108	6979764	6916975
7202402	7169979	7091407	7034214	6979763	6914178
7199294	7169978	7091406	7034213	6979759	6914177
7199293	7169977	7091398	7034211	6977327	6914171
7199292	7169973	7087823	7030303	6974900	6914170
7199289	7166784	7087822	7030302	6974899	6911587
7196256	7166782	7087821	7030298	6972357	6911577
7196255	7166781	7087820	7026533	6972356	6909039
7196254	7166769	7084335	7022904	6972352	6909038
7193145	7166765	7084332	7022902	6969790	6906251
7193144	7164070	7084327	7022899	6969789	6906243
7193141	7164069	7081566	7019200	6969788	6905857
7193136	7164067	7078603	7019198	6969786	6903254
7193135	7164066	7078602	7015386	6967269	6903205
7193130	7164063	7078601	7015385	6967268	6900378
7189905	7164062	7078596	7015381	6967267	6900377
7189902	7164061	7078589	7015380	6967264	6897365
7189901	7164056	7074991	7015379	6965063	6897364
7189899	7161074	7071397	7015376	6960708	6897363
7189889	7161073	7071396	7015375	6958438	6897362
7186905	7161072	7071395	7012177	6958437	6897361
7186902	7161071	7071394	7012176	6956153	6897360
7186896	7161068	7071393	7009094	6956150	6891090
7183472	7161065	7067727	7009093	6953878	6891085
7183469	7157632	7067720	7009087	6953877	6888051
7183460	7154030	7064256	7005566	6951975	6887708

6881881	6815585	6759578	6706949	6555732	6333452
6881880	6815584	6759577	6700041	6555673	6333451
6878865	6815583	6756530	6693231	6541684	6331661
6878864	6815578	6756529	6677503	6538177	6329579
6878863	6812384	6756528	6677502	6538176	6326530
6875907	6812383	6753464	6667427	6528704	6326529
6872874	6812380	6750384	6660907	6518487	6323402
6872873	6809242	6750380	6657107	6518483	6323401
6864411	6809241	6747196	6646182	6515202	6323400
6864408	6809236	6747193	6639131	6504084	6323399
6864407	6806408	6743970	6639126	6504083	6323398
6861577	6806407	6740798	6635807	6504082	6323015
6858785	6806406	6740796	6630615	6479730	6320106
6858782	6806405	6740795	6630614	6478292	6320105
6858781	6806404	6737566	6627797	6472185	6316704
6858778	6806401	6737565	6617499	6444874	6316703
6855878	6803508	6737562	6617498	6441151	6316702
6855876	6803498	6737560	6613967	6433259	6316700
6855875	6800796	6734348	6613966	6429362	6313384
6855874	6800795	6734347	6613965	6426452	6313383
6855871	6797868	6734345	6613964	6423888	6313382
6852913	6797867	6734341	6613963	6423886	6313381
6849791	6797866	6730837	6610911	6410829	6313376
6849789	6797865	6730836	6610910	6407315	6313375
6849788	6797864	6730835	6608243	6403862	6310274
6849787	6797863	6730834	6608240	6403860	6307132
6846976	6797859	6730829	6605762	6399856	6307131
6846975	6794563	6727413	6605761	6392127	6303851
6846974	6791016	6727412	6605760	6392126	6297433
6844488	6784350	6727410	6605759	6388179	6297432
6838593	6784349	6723903	6605758	6388171	6297426
6835877	6784347	6723902	6605757	6388169	6291745
6835875	6784341	6720487	6605756	6384302	6288310
6833498	6781043	6720486	6605755	6372961	6287843
6831215	6781042	6720481	6600095	6369301	6284953
6828493	6781041	6720478	6586659	6369300	6284950
6828490	6777599	6720475	6586657	6362400	6284948
6825405	6777598	6717040	6583343	6359201	6271439
6825404	6777597	6717039	6583342	6346657	6271437
6825397	6777596	6717038	6583341	6344603	6268553
6822144	6777590	6717037	6580018	6342659	6265646
6822140	6774290	6717036	6576819	6339186	6265636
6818813	6774289	6717033	6576814	6339144	6259005
6818811	6774282	6713666	6573433	6337100	6259004
6818809	6770802	6713665	6566589	6335476	6255090
6818808	6765132	6706954	6566584	6335197	6248935
6815592	6759580	6706951	6563020	6333453	6242673



6242672	6156958	6111167	5990392	5902921	5792909
6235976	6153817	6107551	5990389	5900526	5792908
6235972	6153816	6107550	5986185	5900524	5792907
6232529	6147285	6107545	5986184	5896835	5783190
6232527	6147284	6100030	5986183	5889188	5773697
6229079	6147283	6096953	5981854	5866768	5773684
6229078	6143962	6096951	5977457	5866767	5773682
6229077	6143956	6096947	5977456	5866766	5770790
6229074	6143955	6093875	5977451	5866765	5767347
6229073	6143954	6091007	5977445	5861541	5767344
6225537	6140562	6091006	5973237	5859354	5767343
6225529	6140557	6087567	5973234	5859341	5767340
6222103	6137037	6087566	5962772	5859320	5763757
6222102	6137036	6087565	5962771	5859319	5763747
6222101	6133514	6087564	5959185	5859318	5763746
6215049	6133513	6087559	5955361	5859317	5763744
6211445	6133508	6084164	5952550	5859316	5763743
6211440	6130370	6084160	5952549	5859313	5763243
6211437	6127610	6080919	5948957	5852226	5750868
6211435	6127609	6080913	5945587	5852225	5750849
6211434	6127603	6077998	5945586	5850024	5750847
6211433	6127602	6077997	5942671	5850016	5750843
6198026	6127600	6077993	5942670	5850013	5750842
6197561	6124535	6075186	5942669	5850012	5750841
6194638	6124534	6075182	5942668	5850011	5750839
6194637	6124533	6072104	5942667	5850010	5750838
6191343	6124532	6069304	5939608	5850009	5750835
6188001	6124531	6057491	5939607	5850007	5750834
6188000	6124530	6054639	5936148	5844118	5750832
6184448	6124529	6040505	5936147	5844117	5750831
6184445	6124526	6037530	5936142	5844116	5750829
6184439	6121524	6037523	5936141	5841015	5741684
6180857	6121523	6028254	5936140	5827940	5736627
6180856	6121522	6028252	5929313	5824844	5731499
6180850	6121520	6025547	5929311	5824524	5731497
6177613	6121514	6020543	5929301	5817918	5731496
6177611	6118056	6018113	5920002	5811651	5731494
6175065	6118055	6018112	5917134	5811650	5731493
6175058	6118054	6018111	5917130	5811639	5731492
6169234	6118053	6018110	5917129	5811638	5731491
6166305	6118052	6018109	5917125	5811637	5728926
6166303	6118051	6015941	5912417	5804692	5728921
6166296	6114614	6013859	5910634	5804691	5728920
6162968	6114613	6005172	5910633	5792915	5728919
6162964	6114612	6005168	5908976	5792912	5728558
6160211	6114607	5998711	5907086	5792911	5723723
6160209	6111173	5990393	5905189	5792910	5723722

5717129	5541352	5159133	6495738	5451514
5708189	5534661	5159132	6410828	
5689036	5530184	5157208	6384207	
5689034	5527986	5157206	6331664	
5675066	5506368	5097096	6323395	
5639946	5506367	5097095	6166302	
5638637	5502272	5097093	6048838	
5633427	5495069	5097092	7799906	
5625133	5495066	5095174	7723584	
5625132	5495065	5082992	7709697	
5625130	5491295	5082991	7674951	
5625129	5491290	5049503	7663023	
5618987	5491289	4996049	7598430	
5608140	5491287	4812600	7288409	
5608139	5491286	4812599	7232941	
5608138	5478369	4806669	7148406	
5602318	5476999	4806652	7135616	
5602317	5463173	4737596	7087426	
5602312	5461171	4731499	7071384	
5585538	5453564	7820883	7071376	
5585537	5444178	7795395	7049485	
5583210	5436390	7728195	7012172	
5576472	5434346	7723582	6906239	
5574209	5432068	7723581	6855864	
5574208	5426041	7723580	6831208	
5569822	5416254	7723579	6703539	
5569821	5387758	7723578	6653528	
5569819	5387755	7723577	6635805	
5569818	5387754	7718852	6610908	
5569817	5367109	7709707	6489538	
5569816	5365014	7709623	6479732	
5567861	5356799	7671253	6476291	
5563326	5354941	7667100	6455762	
5563325	5349119	7635798	6441272	
5563323	5347081	7566818	6252135	
5563322	5347080	7456340	6242381	
5563321	5347079	7411117	6211432	
5563320	5316930	7371935	6204434	
5563055	5304720	7355100	6066780	
5557038	5304719	7348473	6015943	
5557035	5285004	7332657	5981837	
5557034	5276265	7179965	5959178	
5545814	5276264	7071386	5952486	
5545813	5260503	7071385	5922928	
5545812	5245125	6791013	5886243	
5545809	5220114	6753460	5850020	
5543575	5159134	6753459	5646333	

20100071092	20100293639	20100275304
20100058498	20100293638	20100275303
20100058496	20100293637	20100275301
20090119796	20100293634	20100275300
20090106862	20100293633	20100275299
20090044294	20100293632	20100275298
20090019605	20100293630	20100275297
20080313774	20100293629	20100275296
20080235820	20100287653	20100275295
20080213871	20100287652	20100275294
20080118954	20100287651	20100275293
20080058510	20100287650	20100275292
20060206964	20100287649	20100275291
20060130183	20100287648	20100275290
20060101535	20100287647	20100275289
20050091707	20100287646	20100275288
20050076403	20100287645	20100275287
20040049802	20100287644	20100275286
20030163839	20100287643	20100273987
20030131373	20100287642	20100272880
20020138870	20100285202	20100269224
20020078477	20100281564	20100269211
20020078474	20100281563	20100269210
20100293661	20100281562	20100269209
20100293660	20100281561	20100269208
20100293659	20100281560	20100269207
20100293658	20100281559	20100269206
20100293657	20100281558	20100269205
20100293656	20100281557	20100269204
20100293655	20100278996	20100269203
20100293654	20100275332	20100269202
20100293653	20100275322	20100269201
20100293652	20100275318	20100269200
20100293651	20100275317	20100269199
20100293650	20100275316	20100269198
20100293649	20100275315	20100269197
20100293648	20100275314	20100269196
20100293647	20100275313	20100269195
20100293646	20100275312	20100263083
20100293645	20100275310	20100263082
20100293644	20100275309	20100263081
20100293643	20100275308	20100263080
20100293642	20100275307	20100263079
20100293640	20100275305	20100263078

20100263077	20100115649	20090288198
20100263076	20100115648	20090288197
20100263075	20100115647	20090288195
20100263074	20100115646	20090288194
20100263073	20100115645	20090288191
20100263072	20100115644	20090288189
20100263071	20100115643	20090288188
20100263070	20100112182	20090282575
20100263069	20100107272	20090282574
20100263068	20100107271	20090282573
20100260921	20100107270	20090282572
20100260920	20100107268	20090282571
20100257630	20100107267	20090282570
20100257629	20100100980	20090282569
20100257628	20100080887	20090282568
20100257627	20100064394	20090282567
20100257626	20100043094	20090282566
20100257625	20100043093	20090282565
20100257621	20100043091	20090282564
20100255175	20100043090	20090282563
20100251412	20100043088	20090282562
20100251411	20100043087	20090282561
20100251410	20100043086	20090282560
20100251408	20100037339	20090282559
20100251407	20100037338	20090282558
20100251406	20100037337	20090282557
20100251405	20100037336	20090282556
20100251403	20100037333	20090282555
20100251402	20100024064	20090282554
20100251401	20100024063	20090282553
20100251400	20100024062	20090282552
20100251399	20100024054	20090282551
20100251398	20100024052	20090282550
20100249389	20090288216	20090282549
20100248963	20090288215	20090282548
20100247733	20090288213	20090282547
20100242132	20090288212	20090282546
20100242130	20090288211	20090282545
20100242129	20090288210	20090282544
20100218269	20090288208	20090282543
20100196580	20090288207	20090282542
20100192245	20090288206	20090282541
20100173061	20090288205	20090282540
20100168455	20090288203	20090282539
20100146656	20090288202	20090282538
20100138953	20090288201	20090282536
20100115652	20090288200	20090282535

20090282534	20090276895	20090081353
20090282533	20090276894	20090077694
20090282532	20090276893	20090070902
20090282531	20090276892	20090070891
20090282530	20090276891	20090055957
20090282529	20090276885	20090055956
20090282528	20090276884	20090055955
20090282527	20090276883	20090031438
20090282526	20090276882	20090029861
20090282525	20090276881	20090019604
20090282523	20090276880	20090019603
20090282522	20090276879	20090019595
20090282521	20090276878	20090019594
20090282520	20090276871	20090019593
20090282519	20090276870	20090019592
20090282517	20090276869	20090019591
20090282516	20090275741	20090019590
20090282515	20090246350	20090019589
20090282514	20090241213	20090019588
20090282513	20090241212	20090019587
20090282512	20090241211	20090019586
20090282511	20090241210	20090019585
20090282510	20090235379	20090019584
20090282509	20090235378	20090019583
20090282508	20090235377	20090019582
20090282500	20090229004	20090019581
20090282499	20090229003	20090019580
20090282498	20090229002	20090019579
20090276916	20090210961	20090019578
20090276915	20090169709	20090019577
20090276914	20090165163	20090019576
20090276913	20090165162	20090019575
20090276910	20090165161	20090019574
20090276909	20090165159	20090019573
20090276908	20090165158	20090019572
20090276907	20090151020	20090019571
20090276906	20090138989	20090019570
20090276905	20090138985	20090019569
20090276904	20090133147	20090019568
20090276903	20090133146	20090019567
20090276902	20090133145	20090019565
20090276901	20090133144	20090019564
20090276900	20090133143	20090013429
20090276899	20090133142	20090013428
20090276898	20090100536	20090013427
20090276897	20090098099	20090013426
20090276896	20090083886	20090013425

20090007290	20080313765	20080313760
20090007289	20080313764	20080313759
20090007288	20080313763	20080313758
20090007287	20080313762	20080313757
20090007286	20080313761	20080282432
20080282422	20080282378	20080263712
20080282421	20080282377	20080263711
20080282420	20080282376	20080263706
20080282419	20080282375	20080263705
20080282418	20080282374	20080260929
20080282417	20080282373	20080256669
20080282416	20080282372	20080235819
20080282415	20080282371	20080227639
20080282414	20080282370	20080216190
20080282413	20080282366	20080216189
20080282412	20080280361	20080178345
20080282411	20080276330	20080178344
20080282410	20080271197	20080178343
20080282409	20080271196	20080178342
20080282408	20080271195	20080178341
20080282407	20080271194	20080178340
20080282406	20080271193	20080178338
20080282405	20080271192	20080178337
20080282404	20080271191	20080178336
20080282403	20080271190	20080178335
20080282402	20080271189	20080178334
20080282401	20080271188	20080178333
20080282400	20080271187	20080178332
20080282399	20080271186	20080178331
20080282398	20080271185	20080178330
20080282397	20080271184	20080178329
20080282396	20080271183	20080178328
20080282395	20080271182	20080178327
20080282394	20080271181	20080178326
20080282393	20080271180	20080178322
20080282392	20080271179	20080178320
20080282389	20080271178	20080178319
20080282388	20080271177	20080178318
20080282387	20080271176	20080178317
20080282386	20080271175	20080172761
20080282385	20080271174	20080172756
20080282384	20080271173	20080172755
20080282383	20080271172	20080172754
20080282382	20080271171	20080168576
20080282381	20080271170	20080155711
20080282380	20080271168	20080155710
20080282379	20080263713	20080155708

20080155707	20060162007	20040237150
20080148428	20060111254	20040237149
20080148427	20060107348	20040237148
20080148426	20060101543	20040237139
20080148425	20060070140	20040221346
20080148424	20060064777	20040221344
20080148423	20060064776	20040221343
20080148422	20060059590	20040221342
20080148421	20060059589	20040221341
20080148420	20060021081	20040221339
20080070296	20060010530	20040221335
20080066202	20060010529	20040221329
20080064866	20060010528	20040221328
20080050506	20060010527	20040210958
20080022423	20060010526	20040205862
20070266456	20060010525	20040205861
20070256190	20060010524	20040205860
20070256187	20060010523	20040205859
20070256186	20060010522	20040205857
20070256185	20060010521	20040205856
20070256184	20050289664	20040205854
20070256182	20050193440	20040205849
20070256181	20050193438	20040168228
20070256180	20050193437	20040168225
20070256179	20050193436	20040168224
20070256171	20050183155	20040168223
20070256170	20050183154	20040168222
20070256155	20050183153	20040168219
20070250957	20050155114	20040148665
20070250955	20050155106	20040148664
20070250954	20050144680	20040148663
20070250952	20050144679	20040148662
20070250951	20050144678	20040148660
20070250950	20050144677	20040148659
20070250949	20050144676	20040148650
20070250947	20050144675	20040132975
20070214516	20050144674	20040111772
20070067871	20050132437	20040111770
20070054400	20050114929	20040093637
20070037708	20050114928	20040060082
20070022494	20050079494	20040055059
20070011761	20050071900	20040055058
20060288451	20050022272	20040055057
20060288447	20050022261	20040055056
20060282915	20050005332	20040055055
20060265778	20050005321	20040055054
20060174372	20040237152	20040055051

20040055049	20100175149	20090089891
20040055048	20100162434	20090083882
20040055047	20100162432	20090075819
20040055045	20100162431	20090064374
20040055044	20100162430	20090055970
20040055043	20100162429	20090038025
20040049821	20100132071	20090031451
20040049820	20100115664	20090031446
20040049817	20100095404	20090031440
20040049816	20100095403	20090029860
20040049815	20100093715	20080307543
20040049814	20100088784	20080301835
20040016030	20100088783	20080263725
20040010824	20100088782	20080229453
20040010823	20100071093	20080229452
20030237111	20100071091	20080209588
20030233679	20100043100	20080201799
20030232757	20100037350	20080189806
20030195336	20100031392	20080178356
20030192072	20100011466	20080178355
20030182682	20100011465	20080172759
20030182678	20100005542	20080168585
20030172416	20090320158	20080168578
20030154524	20090320157	20080168577
20030131375	20090282580	20080163398
20030119158	20090276921	20080127369
20030101482	20090249514	20080120748
20030097672	20090241230	20080076179
20030088335	20090241227	20080072350
20030056243	20090235389	20080072347
20030005491	20090217417	20080052794
20020152496	20090217406	20080052792
20100293665	20090203094	20080050820
20100287665	20090188004	20080022427
20100287641	20090186762	20080005808
20100269219	20090172834	20070294783
20100263088	20090170173	20070261132
20100251416	20090165173	20070226842
20100229259	20090165170	20070209092
20100227924	20090158461	20070209087
20100205690	20090158454	20070199103
20100205689	20090144859	20070174927
20100199382	20090138987	20070118920
20100199380	20090113572	20070111311
20100199379	20090100541	20070033670
20100192254	20090100540	20070022497
20100190794	20090089896	20060206961



20060179515	20100192253	20090288217
20060174373	20100190707	20090282586
20060168684	20100186116	20090275473
20060162021	20100186115	20090265818
20060137043	20100186113	20090265802
20060112452	20100175150	20090264351
20060064784	20100167403	20090264290
20060037102	20100162440	20090260106
20060010514	20100162425	20090260105
20050241020	20100162424	20090235392
20040194163	20100154083	20090229018
20100293670	20100132072	20090227013
20100287669	20100132070	20090222954
20100287662	20100122367	20090222943
20100287656	20100115867	20090210970
20100287655	20100115862	20090205078
20100285591	20100115861	20090205067
20100281579	20100100985	20090205065
20100281578	20100100981	20090192117
20100281570	20100095401	20090192116
20100281569	20100088785	20090188008
20100269229	20100077508	20090188003
20100269228	20100077507	20090183285
20100269221	20100071087	20090183279
20100269218	20100058495	20090183278
20100269194	20100050293	20090183277
20100269193	20100037347	20090183276
20100269189	20100031391	20090178159
20100269188	20100029725	20090172841
20100269187	20100017915	20090165177
20100269186	20100017908	20090165174
20100269185	20100017907	20090158471
20100242138	20100017906	20090158459
20100242137	20100017905	20090158458
20100242131	20090328252	20090151022
20100236146	20090325804	20090151017
20100235944	20090320163	20090144843
20100235939	20090320162	20090138986
20100229257	20090320156	20090137395
20100223695	20090320155	20090136646
20100221238	20090313722	20090133161
20100218276	20090313721	20090119804
20100212049	20090307800	20090119799
20100199383	20090307797	20090113570
20100192263	20090300789	20090106860
20100192256	20090293147	20090106859
20100192255	20090293141	20090106857

20090094713	20080256666	20080078004
20090094712	20080244767	20080072346
20090089897	20080244766	20080072345
20090089895	20080244765	20080072344
20090081354	20080241927	20080072343
20090077691	20080235827	20080060099
20090077690	20080234130	20080057564
20090077689	20080227091	20080051288
20090077688	20080222753	20080047031
20090069182	20080216200	20080040825
20090055966	20080216191	20080040824
20090055961	20080209582	20080034652
20090049571	20080200415	20080034448
20090049570	20080189810	20080034447
20090049569	20080178353	20080022426
20090038034	20080178350	20080020968
20090038028	20080178325	20080020967
20090038027	20080178323	20080020966
20090038026	20080172762	20080020123
20090036308	20080171321	20080016596
20090035765	20080168581	20080016595
20090031449	20080163402	20080016594
20090031448	20080163401	20070300323
20090025103	20080163400	20070294781
20090025102	20080141392	20070289030
20090007302	20080134362	20070283461
20090005306	20080134361	20070277256
20090000188	20080127377	20070274972
20090000187	20080127375	20070271628
20080320617	20080124804	20070266462
20080320613	20080124797	20070266458
20080313777	20080124796	20070261136
20080313770	20080120747	20070256198
20080305238	20080120746	20070250959
20080299658	20080120745	20070245430
20080286434	20080120744	20070245429
20080280018	20080120743	20070245428
20080280017	20080120742	20070245427
20080280016	20080120741	20070245425
20080280015	20080115241	20070240238
20080280014	20080109925	20070238179
20080280013	20080109924	20070234444
20080280012	20080108072	20070234443
20080280011	20080090294	20070231905
20080274261	20080090293	20070226837
20080274260	20080086783	20070226836
20080271198	20080083043	20070226835

20070226834	20070136866	20070107091
20070226833	20070136865	20070107090
20070226832	20070136864	20070107089
20070226831	20070136863	20070107088
20070220627	20070136862	20070107084
20070220626	20070136861	20070094747
20070214514	20070136860	20070089200
20070199105	20070136859	20070088181
20070192899	20070136858	20070079402
20070192897	20070136857	20070079397
20070180578	20070136856	20070079393
20070180577	20070136855	20070074311
20070180576	20070136854	20070074303
20070169227	20070136853	20070061926
20070169226	20070136852	20070044180
20070169225	20070136851	20070016980
20070169220	20070136850	20070011771
20070162999	20070136849	20070006350
20070157342	20070136848	20060294625
20070157341	20070136847	20060294624
20070157335	20070136846	20060293913
20070150980	20070136845	20060288453
20070150979	20070136844	20060288448
20070143880	20070136843	20060288440
20070136891	20070136842	20060282918
20070136888	20070136838	20060281910
20070136887	20070130653	20060272058
20070136886	20070130652	20060272057
20070136885	20070130651	20060272055
20070136884	20070130650	20060272054
20070136883	20070130649	20060272046
20070136882	20070130648	20060260006
20070136881	20070130647	20060242733
20070136880	20070130646	20060225161
20070136879	20070130642	20060225160
20070136878	20070118919	20060225152
20070136877	20070107102	20060225151
20070136876	20070107101	20060223102
20070136875	20070107100	20060212971
20070136874	20070107099	20060212966
20070136873	20070107098	20060212964
20070136872	20070107097	20060206967
20070136871	20070107096	20060200874
20070136870	20070107095	20060195954
20070136869	20070107094	20060195953
20070136868	20070107093	20060195937
20070136867	20070107092	20060185039

20060174382	20060107413	20060107365
20060174381	20060107412	20060107364
20060168692	20060107411	20060107363
20060162030	20060107410	20060107362
20060162027	20060107409	20060107361
20060162015	20060107408	20060107360
20060162009	20060107407	20060107359
20060156439	20060107406	20060107358
20060150277	20060107405	20060107357
20060150275	20060107404	20060107356
20060150274	20060107403	20060107355
20060143744	20060107402	20060107354
20060143743	20060107401	20060107347
20060143733	20060107400	20060101546
20060143728	20060107399	20060095991
20060137035	20060107398	20060095990
20060137033	20060107397	20060090225
20060130190	20060107396	20060070143
20060130189	20060107395	20060070139
20060130188	20060107394	20060064789
20060130187	20060107393	20060064786
20060130184	20060107391	20060064779
20060112465	20060107390	20060064773
20060112464	20060107389	20060037109
20060112463	20060107388	20060037095
20060112462	20060107387	20060031962
20060112461	20060107386	20060026710
20060112460	20060107385	20060026709
20060112459	20060107384	20060026708
20060112458	20060107383	20060026707
20060112457	20060107382	20060021082
20060112456	20060107381	20060015968
20060112444	20060107380	20060010534
20060107427	20060107379	20060005287
20060107426	20060107378	20060005275
20060107425	20060107377	20060005274
20060107424	20060107376	20060005269
20060107423	20060107375	20050289670
20060107422	20060107374	20050283862
20060107421	20060107373	20050283314
20060107420	20060107372	20050278812
20060107419	20060107371	20050278811
20060107418	20060107370	20050278810
20060107417	20060107369	20050278805
20060107416	20060107368	20050278803
20060107415	20060107367	20050273889
20060107414	20060107366	20050273881

20050273879	20050150020	20050120404
20050257298	20050150019	20050114955
20050257289	20050150018	20050114954
20050246798	20050150017	20050114953
20050246796	20050144690	20050114952
20050235383	20050144689	20050114951
20050229483	20050144688	20050114950
20050229274	20050144687	20050114949
20050229271	20050144686	20050114948
20050223443	20050144685	20050114947
20050223439	20050144683	20050114946
20050223432	20050144682	20050114945
20050223426	20050144681	20050114944
20050216977	20050138697	20050114943
20050216974	20050138696	20050114942
20050216968	20050138695	20050114941
20050210551	20050138686	20050114940
20050210550	20050132453	20050114939
20050204418	20050132452	20050114938
20050202486	20050132451	20050114937
20050198706	20050132450	20050114936
20050198702	20050125866	20050114935
20050188441	20050120443	20050114934
20050188440	20050120442	20050114933
20050188439	20050120441	20050114932
20050188437	20050120440	20050114931
20050177898	20050120439	20050114930
20050177897	20050120438	20050108796
20050177892	20050120437	20050108795
20050172369	20050120436	20050108794
20050172368	20050120435	20050102717
20050172367	20050120434	20050097636
20050166291	20050120433	20050097634
20050166287	20050120432	20050097633
20050166286	20050120431	20050081265
20050166284	20050120430	20050076404
20050160506	20050120429	20050071901
20050160505	20050120428	20050070697
20050160496	20050120427	20050050590
20050160494	20050120426	20050038226
20050160488	20050120425	20050034193
20050155118	20050120424	20050028231
20050155102	20050120423	20050010975
20050150025	20050120422	20040248304
20050150023	20050120421	20040237147
20050150022	20050120420	20040231017
20050150021	20050120419	20040216192

20040210963	20040172707	20030200557
20040210960	20040172706	20030167532
20040210043	20040172705	20030167530
20040205864	20040172704	20030167528
20040205863	20040172703	20030167506
20040199965	20040172702	20030167504
20040199960	20040172701	20030166855
20040199959	20040172700	20030163840
20040194171	20040172699	20030163839
20040194170	20040172698	20030163838
20040194169	20040172697	20030159185
20040194168	20040172696	20030150016
20040194167	20040172695	20030150014
20040187179	20040172694	20030140381
20040181836	20040172693	20030140369
20040181835	20040172692	20030140368
20040181833	20040172691	20030131381
20040181832	20040172688	20030110528
20040181824	20040168212	20030101484
20040180436	20040166563	20030101483
20040177420	20040154059	20030097689
20040177419	20040148654	20030097680
20040177418	20040148652	20030088890
20040177417	20040143871	20030084486
20040177416	20040143870	20030084476
20040177415	20040123345	20030079251
20040177414	20040122592	20030079247
20040177413	20040118754	20030073239
20040177412	20040111761	20030041348
20040177411	20040098769	20030033632
20040177410	20040098760	20030033629
20040177409	20040083500	20030028921
20040177408	20040082770	20030028920
20040177407	20040073971	20030017566
20040177406	20040068767	20030009782
20040172728	20040064856	20030005482
20040172727	20040049804	20020166146
20040172726	20040040056	20020166143
20040172725	20040025206	20020166141
20040172724	20040019931	20020162142
20040172723	20040005713	20020148007
20040172722	20030226178	20020144307
20040172721	20030226167	20020124284
20040172711	20030221224	20020108149
20040172710	20030217387	20020083493
20040172709	20030213016	20020078475
20040172708	20030213014	20020069428

20020029392  
20020004940  
20010023501  
20100281574  
20100257638  
20100235943  
20100169999  
20100168452  
20100041610  
20100037358  
20100004177  
20090320159  
20090203612  
20090158473  
20090093366  
20090029863  
20090023782  
20080295195  
20080260933  
20080178323  
20080085856  
20080058248  
20070220629  
20070143876  
20060168683  
20060070139  
20060037095  
20050216969  
20050039226  
20040194164

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

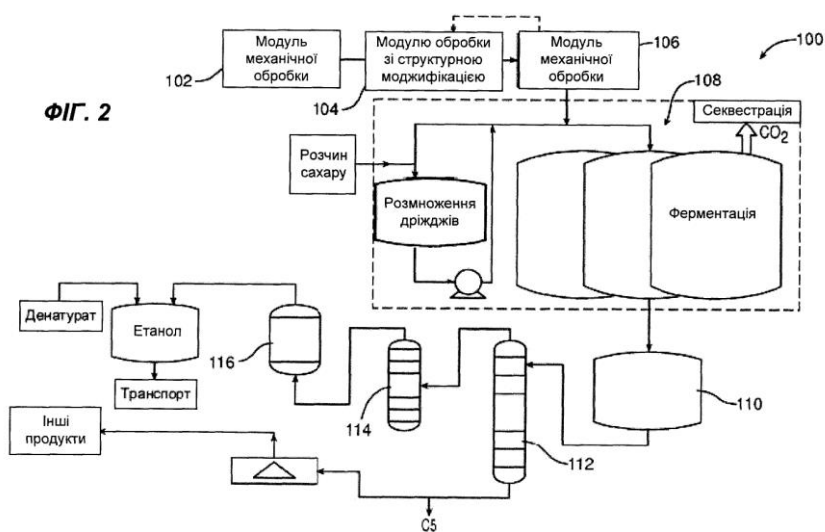
- 5 1. Спосіб виготовлення продукту, що включає:  
забезпечення оцукреної сировини, одержаної принаймні частково з рослини, яка була генетично модифікована для забезпечення підвищеного рівня поживних речовин, вибраних із групи, яка включає жирні кислоти, гліцерин, полігідроксіалканоат, амінокислоти, білки, вітаміни та їх суміші, відносно виду рослини дикого типу, де сировина була опромінена електронним пучком
- 10 при нормі дози принаймні 0,25 Мрад у секунду, і контактування оцукреної сировини з мікроорганізмом для ферментації оцукреної сировини, де ферментація є посиленою завдяки підвищеному рівню поживних речовин в оцукреній сировині, одержаній із генетично модифікованих рослин.
- 15 2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що сировина включає лігноцелюлозний або целюлозний матеріал.
3. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що ферментація забезпечує один або більше продуктів, вибраних із групи, яка включає спирти, органічні кислоти, вуглеводні, водень, білки та їх суміші.
- 20 4. Спосіб за пунктом 3, який **відрізняється** тим, що продукт включає спирт, який являє собою одноатомний або двоатомний спирт, вибраний із групи, яка включає етанол, *n*-пропанол, ізобутанол, *втор*-бутанол, *трет*-бутанол та *n*-бутанол.
5. Спосіб за пунктом 3, який **відрізняється** тим, що продукт включає органічну кислоту, вибрану із групи, яка включає молочну кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, янтарну кислоту, 3-гідроксипропіонову кислоту, сіль будь-якої з кислот та суміш будь-якої з кислот та відповідних солей.
- 25 6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що рослина містить рекомбінантну ДНК.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що рослина містить один або декілька рекомбінантних генів.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що рослина експресує рекомбінантний білок.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що рослина експресує один або більше рекомбінантних матеріалів.
- 5 10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що оцукрену сировину одержують шляхом обробки сировини, яку одержують з вказаної генетично модифікованої рослини з ферментом.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що сировина включає поживні залишки.
- 10 12. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що сировина включає качани кукурудзи та/або кукурудзяну соломку.
13. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що сировина включає пшеничну соломку.
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що генетично модифікована рослина включає генетично модифіковані рослини кукурудзи або сої.
- 15 15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що генетично модифікована рослина була додатково модифікована відносно її виду дикого типу за допомогою модифікації, яка вибрана із групи, яка включає підвищення стійкості до комах, грибкових захворювань та інших шкідників і агентів, які викликають захворювання; підвищення толерантності до гербіцидів; підвищення посухостійкості; розширений температурний діапазон; поліпшена толерантність до бідного ґрунту; поліпшена стабільність або строк зберігання; підвищена врожайність; укрупнення розміру плода; більш сильні стебла; підвищена стійкість до розтріскування; скорочений строк дозрівання до збору врожаю; більш рівномірне проростання в часі; підвищене або модифіковане виробництво крохмалю; підвищене виробництво поживних речовин; модифікований вміст лігніну; підвищене розкладання целюлози, геміцелюлози та/або лігніну; знижена стійкість до розкладання та підвищений фітатний метаболізм.
- 20 16. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що генетично модифікована рослина являє собою генетично модифіковану рослину люцерни, картоплі, кукурудзи, пшениці, буряку, бавовни, рапсу, рису або цукрової тростини.
- 25 17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що додатково включає використання відпрацьованої сировини як корму для тварин.
- 30



ФІГ. 1





Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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