



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119434** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)**A23K 10/10** (2016.01)**A23L 29/212** (2016.01)**C08B 1/00****C08B 30/00****C08B 7/00**МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2015 05493	(72) Винахідник(и):	Медофф Маршалл (US)
(22) Дата подання заявки:	28.04.2009	(73) Власник(и):	КСІЛЕКО, ІНК.,
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.06.2019		360 Audubon Road, Wakefield, MA 01880, United States of America (US)
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	61/049,405, 61/073,674, 61/139,453, 12/417,900	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	30.04.2008, 18.06.2008, 19.12.2008, 03.04.2009	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 5538730 A, 23.07.1996 US 6011008 A, 04.01.2000 Khan A.W. Effect of electron-beam irradiation pretreatment on the enzymatic hydrolysis of softwood // Biotechnology and Bioengineering, US. – 1986. – Vol. 28. – №9. – P. 1449-1453 Levy I. Modification of polysaccharides and plant cell wall by endo-1,4-beta glucanase and cellulose-binding domains // Biomolecular engineering. – 2002. - Vol. 19, №. 1. – P. 17 – 30 US 5122598 A, 16.06.1992 SU 1262950 A1, 15.05.1990 UA a200704576, 10.05.2011 UA a200905227, 10.10.2011
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US, US, US, US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.09.2015, Бюл.№ 18		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.06.2019, Бюл.№ 12		
(62) Номер та дата подання попередньої заявки, з якої виділено заявку, позначену кодом (21):	а201014297/М, 28.04.2009		

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ КОРМУ ДЛЯ ТВАРИН НА ОСНОВІ БІОМАСИ**(57) Реферат:**

Винахід належить до способу приготування корму для тварин, при цьому спосіб включає обробку лігноцелюлозної біомаси опроміненням пучком електронів в загальній дозі принаймні 5 Мрад для зменшення неподатливості біомаси і інокуляцію біомаси зі зменшеною неподатливістю мікроорганізмом для одержання поживних речовин, вибраних з групи, що складається з вітамінів, жирів та масел, таким чином з одержанням корму для тварин з підвищеним вмістом поживних речовин, вибраних з групи, що складається з вітамінів, жирів та масел.

UA 119434 C2

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ

Цей винахід стосується переробки біомаси, композицій, що включають сахаридні елементи, організовані в молекулярний ланцюг, способів одержання амінокислот або антибіотиків, способів одержання харчового або імуностимулюючого матеріалу і продуктів, одержуваних такими способами.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Біомаса, зокрема відходи біомаси, широко доступна. Було б корисним одержання продуктів з біомаси.

СУТЬ ВІНАХОДУ

Ілюстративні продукти, які можна продукувати з використанням способів, представлених в даному описі, включають продукти харчування, придатні для вживання, наприклад, в їжу людиною і/або твариною, в аквакультурі, сільському господарстві, вирощуванні рослин без ґрунту (гідропоніка), фармацевтичних засобах, нутрицевтиках, носіях для доставки фармацевтичних засобів і дозованих формах, фармацевтичних ексципієнтах, фармацевтичних кон'югатах, поперечноштитих матрицях, таких як гідрогелі, поглинаючих матеріалах, добривах і продуктах лігніну. Будь-який продукт, описаний в даному документі або продукований способами, описаними в даному документі, можна використовувати як є або як попередник або проміжний матеріал при одержанні іншого продукту.

У багатьох варіантах здійснення продукти можна виробляти з використанням Natural Force™ Chemistry. У способах Natural Force™ Chemistry використовується контрольоване застосування фізичних сил, таких як пучки частинок, сила тяжіння, світло і т. д., і маніпулювання ними, для внесення в молекули передбачуваних структурних і хімічних змін. У переважних варіантах здійснення способи Natural Force™ Chemistry змінюють молекулярну структуру без хімічних реагентів або мікроорганізмів. З використанням природних процесів можна створювати новий корисний матеріал без шкоди навколишньому середовищу.

У одному аспекті одержання харчового матеріалу включає зміну молекулярної структури полісахаридів біомаси, включаючи полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози або крохмалю, для одержання харчового матеріалу, який має доступність живильних елементів, що перевищує доступність живильних елементів біомаси.

У одному аспекті даний винахід стосується способів підготовки харчових матеріалів для тварин (наприклад, людини і тварин, включаючи, але не обмежуючись ними, м'ясомолочну худобу, домашніх тварин, тварин зоопарків і т. д.) і для рослин (наприклад, сільськогосподарських рослин або культур або водних рослин, зокрема в гідропонному розчині або в аквакультурі), і для водних організмів (наприклад, риб, ракоподібних, молюсків і т. п.).

Ці способи включають одержання першого матеріалу, який включає біомасу (наприклад, рослинну біомасу, тваринну біомасу, мікробну біомасу і біомасу міських відходів), що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю. Потім молекулярну структуру полісахаридів першого матеріалу модулюють (наприклад, збільшують, зменшують або зберігають) для одержання другого матеріалу з більшою доступністю живильних речовин (наприклад, білків, вуглеводів, жирів, вітамінів і/або мінералів), ніж в першому матеріалі. Необов'язково способи можуть включати надання другого матеріалу тваринам (наприклад, людині і/або тваринам, що не є людиною).

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалів, придатних для застосування для підтримання або стимуляції росту мікроорганізмів (наприклад, бактерій, дріжджів, грибів, одноклітинних організмів, наприклад водоростей або подібних грибам найпростіших, наприклад слизистої плісняви), водних організмів (наприклад, в аквакультурі) і/або рослин і дерев (наприклад, в сільському господарстві, вирощуванні рослин без ґрунту і лісівництві).

У одному аспекті спосіб включає конвертування переробленого матеріалу з використанням мікроорганізму для одержання придатного в їжу матеріалу, амінокислоти або її похідного, антибіотика або імуностимулюючого матеріалу, причому перероблений матеріал одержують переробкою біомаси, що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози або крохмалю, що має перший рівень неподатливості, з використанням щонайменше одного з радіаційного опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і окислення, з одержанням переробленого матеріалу, що має рівень неподатливості нижче, ніж рівень неподатливості першого матеріалу, де неподатливість визначають шляхом інкубації в присутності целюлази.

Деякі варіанти здійснення одержання придатного в їжу матеріалу включають виділення і/або очищення придатного в їжу матеріалу. Придатний в їжу матеріал може бути засвоюваним і/або всмоктуваним. Придатний в їжу матеріал може бути вибраний з групи, яка складається з фармацевтичних засобів, нутрицевтиків, білків, жирів, вітамінів, олій, волокон, мінералів, цукрів,

вуглеводів і спирту.

У деяких варіантах здійснення одержання амінокислоти або її похідного, амінокислоту або її похідне вибирають з групи, яка складається з L-амінокислот і D-амінокислот, таких як L-глутамінова кислота (глутамат мононатрію (MSG)), L-аспарагінова кислота, L-фенілаланін, L-лізин, L-треонін, L-триптофан, L-валін, L-лейцин, L-ізолейцин, L-метіонін, L-гістидин і L-фенілаланін, L-лізин, DL-метіонін і L-триптофан. Мікроорганізм може бути вибраний з групи, яка складається з молочнокислих бактерій (LAB), *E. coli*, *Bacillus subtilis* і *Corynebacterium glutamicum*.

У деяких варіантах здійснення одержання антибіотика, антибіотик вибирають з групи, яка складається з тетрацикліну, стрептоміцину, циклогексаміду, неоміцину, циклосерину, еритроміцину, канаміцину, лінкоміцину, ністатину, поліміксину В і бацитрацину. Мікроорганізм може бути вибраний з групи, яка складається з *Streptomyces remosus*, *Streptomyces griseus*, *Streptomyces frodiae*, *Streptomyces orchidaceus*, *Streptomyces erythreus*, *Streptomyces kanamyceticus*, *Streptomyces*, *Streptomyces noursei*, *Bacillus polymyxa* і *Bacillus licheniformis*.

У деяких варіантах здійснення біомаса може бути вибрана з групи, яка складається з паперу, паперової продукції, паперових відходів, деревини, пресованої деревини, деревної тирси, сільськогосподарських відходів, стічних вод, силосу, трав, рисового лушпиння, макухи, бавовни, джуту, пеньки, льону, бамбука, сизалю, абаки, соломи, серцевин кукурудзяних качанів, кукурудзяної соломи, проса, люцерни, сіна, кокосових волокон, морської трави, водоростей і їх сумішей. У деяких випадках біомаса має внутрішні волокна і є роздробленою до такої міри, щоб внутрішні волокна були по суті оголені, і/або де біомаса має площу поверхні BET більше ніж приблизно $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$ і об'ємну густину менше ніж приблизно $0,5 \text{ г/см}^3$. Переробка може включати опромінення іонізуючим випромінюванням. Перероблений матеріал можна піддавати ферментативному гідролізу.

У одному аспекті поглинач включає перероблений матеріал біомаси, що включає сахаридні елементи, організовані в молекулярний ланцюг, де від приблизно 1 з кожних 2 до приблизно 1 з кожних 250 сахаридних елементів включає групу карбонової кислоти або її складного ефіру або солі.

У деяких варіантах здійснення перероблений матеріал біомаси оброблений силаном для того, щоб поглинач був ліпофільним.

У іншому аспекті фільтрувальний матеріал включає опромінений целюлозний або лігноцелюлозний матеріал, адаптований для затримання і фільтрації потоку.

У іншому аспекті продукт включає конвертований матеріал, одержаний конвертуванням переробленого матеріалу з використанням мікроорганізму, з одержанням конвертованого матеріалу, причому перероблений матеріал одержують шляхом переробки біомаси, що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози або крохмалю, що має перший рівень неподатливості, з використанням щонайменше одного з радіаційного опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і окислення, для одержання переробленого матеріалу, що має рівень неподатливості більш низький, ніж рівень неподатливості першого матеріалу, де неподатливість визначають шляхом інкубації в присутності целюлази.

У іншому аспекті даний винахід стосується способів поліпшення фармацевтичного профілю матеріалів. Ці способи включають одержання першого матеріалу, що включає біомасу (наприклад, рослинну біомасу, тваринну біомасу, мікробну біомасу і біомасу міських відходів), що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю, і модулювання (наприклад, збільшення, зменшення або збереження) молекулярної структури полісахаридів першого матеріалу для одержання другого матеріалу, де одним з результатів способів є те, що фармацевтичний профіль другого матеріалу є кращим або вдосконаленим в порівнянні з фармацевтичним профілем першого матеріалу. У деяких випадках способи включають застосування перших матеріалів з невеликим фармацевтичним профілем або без нього перед модулюванням молекулярної структури першого матеріалу. Другі матеріали, одержані з використанням способів, описаних в даному документі, придатні для введення тварині.

У наступному аспекті винахід стосується способів одержання фармацевтичного засобу рослинного походження. Ці способи включають переробку матеріалу, що включає біомасу (наприклад, рослинну біомасу, тваринну біомасу, мікробну біомасу і біомасу міських відходів), що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю, що містить один або декілька продуктованих в рослині фармацевтичних засобів, з використанням будь-якого одного або декількох з радіаційного опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і окислення для одержання фармацевтичного засобу рослинного походження. У деяких випадках фармацевтичний препарат рослинного походження може бути виділеним і/або очищеним.

У іншому аспекті даний винахід стосується способів одержання нутрицевтиків для

вживання людиною і/або тваринною, що не є людиною. Ці способи включають переробку матеріалу, що містить біомасу (наприклад, рослинну біомасу, тваринну біомасу, мікробну біомасу і біомасу міських відходів), що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю, так щоб змінювалася молекулярна структура полісахаридів матеріалу (наприклад, збільшувалася або зменшувалася молекулярна маса матеріалу). Ці способи не обов'язково також можуть включати введення одержаних матеріалів людині і тварині, що не є людиною.

У альтернативному аспекті винахід стосується способів одержання біологічних засобів і/або фармацевтичних засобів. Ці способи включають переробку матеріалу, який включає біомасу, що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю, щоб змінити молекулярну структуру полісахаридів матеріалу. Потім одержані матеріали можна комбінувати з одним або декількома біологічними засобами і/або одним або декількома фармацевтичними засобами, які можна вводити суб'єкту.

Також даний винахід стосується способів одержання гідрогелів. Ці способи включають переробку матеріалу, який включає біомасу, що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю, і зміну молекулярної структури полісахаридів з одержанням матеріалу, який включає поперечнозшиті полімерні ланцюги. Крім того, спосіб може включати поперечне зшивання полімерних ланцюгів в переробленому матеріалі.

У іншому аспекті даний винахід стосується способів одержання поглинаючого або адсорбуючого матеріалу. Ці способи включають переробку матеріалу, який включає біомасу, що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю, і зміну молекулярної структури полісахаридів для одержання поглинаючого матеріалу. Ці поглинаючі матеріали можуть бути зарядженими, наприклад позитивно або негативно зарядженими, і вони можуть мати ліпофільні і/або гідрофільні властивості. По суті, матеріали можна використовувати як підстилку або підстильний шар для тварин і/або поглинаючого матеріалу для зв'язування матеріалів в розчині (наприклад, забруднювачів). У деяких варіантах здійснення ці поглинаючі матеріали можна використовувати для зв'язування біологічних матеріалів в розчинах крові або плазми.

У наступному аспекті даний винахід стосується способів одержання добрив. Ці способи включають переробку матеріалу, який включає біомасу, що містить полісахариди у формі целюлози, геміцелюлози і/або крохмалю, і зміну молекулярної структури полісахаридів з одержанням матеріалу, який має більш високу розчинність, ніж вихідний матеріал, і який придатний як добриво.

Кожний з цих способів включає обробку біомаси з використанням одного або декількох з (наприклад, одного, двох, трьох або чотирьох з) зменшення розміру (наприклад, механічного зменшення розміру окремих фрагментів біомаси), радіаційного опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і окислення для модулювання матеріалів. У деяких варіантах здійснення в способах використовується доза радіаційного випромінювання, наприклад, від 0,1 до 10 Мрад. У деяких варіантах здійснення в способах використовується доза радіаційного випромінювання, наприклад, від більше ніж 10 до 1000 Мрад.

У деяких аспектах даний винахід також стосується композиції, виготовленої з використанням будь-якого зі способів, описаних в цьому документі. Наприклад, винахід стосується композиції, яка включає сахаридні елементи, організовані в молекулярний ланцюг, де від приблизно 1 з кожних 2 до приблизно 1 з кожних 250 сахаридних елементів містить групу карбонової кислоти або її складного ефіру або солі, і композиція придатна для вживання як харчового матеріалу.

У деяких варіантах здійснення композиція включає множину таких ланцюгів. У деяких випадках від приблизно 1 з кожних 5 до приблизно 1 з кожних 250 сахаридних елементів кожного ланцюга містить групу карбонової кислоти або її складного ефіру або солі, зокрема від приблизно 1 з кожних 8 до приблизно 1 з кожних 100 або від приблизно 1 з кожних 10 до приблизно 1 з кожних 50 сахаридних елементів кожного ланцюга містить групу карбонової кислоти або її складного ефіру або солі. Кожний ланцюг може включати від приблизно 10 до приблизно 200 сахаридних елементів. Кожний ланцюг може включати геміцелюлозу або целюлозу, і/або кожний ланцюг може включати сахаридні елементи, які включають групи, вибрані з групи, яка складається з нітрозогруп, нітрогруп і нітрильних груп. Сахаридні елементи можуть включати 5 або 6 вуглецевих сахаридних елементів. Середня молекулярна маса композиції відповідно до стандартів PEG складає від 1000 до 1000000, зокрема менше 10000.

Під "придатним для вживання як харчовий матеріал" мають на увазі, що композиція є нетоксичною, в умовах її передбачуваного застосування, для живого організму, якого нею годують, і забезпечує деяку поживну цінність організму, наприклад енергію і/або живильні

речовини.

У деяких варіантах здійснення сировину біомаси попередньо обробляють. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можуть включати попередню обробку для зниження одного або декількох розмірів окремих фрагментів біомаси. Наприклад,

попередня обробка може включати зменшення одного або декількох розмірів окремих фрагментів, наприклад дроблення, нарізання, подрібнення, роздавлювання або розтирання.

У всіх способах, описаних в даному документі, можна застосовувати тиск. Наприклад,

щонайменше один зі способів обробки, наприклад радіаційне опромінення, можна проводити на біомасі під тиском більше ніж приблизно 2,5 атмосфери (0,25 МПа), наприклад більше ніж 5

або 10 атмосфер (0,5 або 1 МПа).

Приклади біомаси (яка також називається "сировиною біомаси" або "сировиною") включають целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, такі як папір, паперова продукція, паперові відходи, деревина, пресована деревина, деревна тирса, сільськогосподарські відходи, стічні води, силос, трави, рисове лушпиння, макуха, бавовна, джут, пенька, льон, бамбук, сизаль, абака, солома, серцевини кукурудзяних качанів, кукурудзяна солома, просо, люцерна, сіно, кокосові волокна, маніока і синтетична целюлоза і/або їх суміші. У деяких випадках біомаса може включати одноклітинні і/або багатоклітинні організми. Ілюстративні організми включають, але не обмежуються ними, наприклад, одноклітинні організми (наприклад, тварини (наприклад, найпростіші, такі як джугиткові, амебоподібні, інфузорії і споровики) і рослини (наприклад, водорості, такі як альвеолобійонти, хлорархніофіти, криптонади, еугленіди, глаукофіти, гаплофіти, червоні водорості, стромінопілі і зелені водорості)), морську траву, планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон і фемптопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грампозитивні бактерії, грамнегативні бактерії і екстремофіли), дріжджі і/або їх суміші. У деяких випадках біомаса може включати одноклітинні або багатоклітинні організми, одержані з океану, озер і водоймищ, що включають солону воду і прісну воду. У деяких випадках біомаса може включати органічні матеріали відходів, такі як відходи тваринництва або екскременти тварин або відходи або екскременти людини (наприклад, компост і стічні води). У деяких випадках біомаса може включати будь-яку комбінацію будь-яких з них. Інші матеріали біомаси описані в даному документі. Інші матеріали біомаси, які включають целюлозу, описані в патентах, патентних заявках і публікаціях, які включені в даний опис як посилання. У деяких випадках біомаса може бути, наприклад, в розчині, сухою і замороженою.

Якщо біомаса являє собою або включає мікроорганізми, ці мікроорганізми, як правило, включають вуглеводи, наприклад целюлозу. Ці мікроорганізми можуть бути в розчині, сухими, замороженими, в активному і/або неактивному стані. У деяких варіантах здійснення ці мікроорганізми можуть вимагати додаткової переробки перед впливом на них способами, описаними в даному документі. Наприклад, мікроорганізми можуть бути в розчині і їх можна витягати з розчину, наприклад, центрифугуванням і/або фільтрацією. Альтернативно або додатково, мікроорганізми можна піддавати способам, описаним в даному документі, без цих додаткових стадій, наприклад мікроорганізми можна використовувати в розчині. У деяких випадках біомаса може являти собою або може включати природний або синтетичний матеріал.

Опромінення, наприклад, можна проводити з використанням іонізуючого випромінювання, такого як гамма-промені, пучок електронів або ультрафіолетове С-випромінювання, що має довжину хвилі від приблизно 100 нм до приблизно 280 нм. Іонізуюче випромінювання може включати випромінювання пучка електронів. Наприклад, радіаційне випромінювання можна застосовувати в загальній дозі від приблизно 10 Мрад до приблизно 150 Мрад, наприклад при рівні дози від приблизно 0,5 до приблизно 10 Мрад/добу або від 1 Мрад/с до приблизно 10 Мрад/с. У деяких варіантах здійснення опромінення включає застосування двох або більше джерел випромінювання, таких як гамма-промені і пучок електронів.

У деяких варіантах здійснення біомаса виявляє перший рівень неподатливості, і вуглеводний матеріал виявляє другий рівень неподатливості, який є більш низьким, ніж перший рівень неподатливості. Наприклад, другий рівень неподатливості може бути нижчим, ніж перший рівень неподатливості щонайменше приблизно на 10% (наприклад, на 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 99, 100%). У деяких варіантах здійснення рівень неподатливості може бути знижений на 50-90%.

Біомасу можна одержувати дробленням біомаси (наприклад, джерела волокон біомаси) для забезпечення волокнистого матеріалу. Наприклад, дроблення можна проводити за допомогою різального пристрою з обертовим ножом. Волокна волокнистого матеріалу можуть мати, наприклад, середнє відношення довжини до діаметра (L/D) більше 5/1. Волокнистий матеріал може мати, наприклад, площу поверхні BET більше 0,25 м²/г (наприклад, 0,3, 0,35, 0,35, 0,4, 0,5,

1, 1,5, 2, 3, 10, 25 м²/г або більше ніж 25 м²/г).

У деяких варіантах здійснення вуглевод може включати один або декілька β-1,4-зв'язків і мати середньочислову молекулярну масу від приблизно 3000 до 50000 дальтон.

У деяких прикладах попередньо оброблений матеріал біомаси може додатково включати 5 буфер, такий як бікарбонат натрію або хлорид амонію, електроліт, такий як хлорид калію або хлорид натрію, фактор росту, такий як біотин, і/або пару основ, таких як урацил, поверхнево-активна речовина, мінерал або хелатуючий агент.

Для сприяння зниженню молекулярної маси целюлози в будь-якому зі способів, описаних в даному документі, можна використовувати фермент, наприклад целюлолітичний фермент, і/або 10 засіб, що викликає набухання.

Коли використовують мікроорганізм, він може являти собою природний мікроорганізм або одержаний способами інженерії мікроорганізм (наприклад, генетично модифікований мікроорганізм (GMM)). Наприклад, мікроорганізм може являти собою бактерію, наприклад целюлолітичну бактерію, гриб, наприклад дріжджі, рослину або одноклітинний організм, 15 наприклад водорості, найпростіші або подібні грибам одноклітинні організми, наприклад слизисту плісняву, одноклітинні організми (наприклад, тварини (наприклад, найпростіші, такі як джгутикові, амебоподібні, інфузорії і споровики) і рослини (наприклад, водорості, такі як альвеолобійонти, хлорарахніофіти, криптомонади, евгленіди, глаукофіти, гаплофіти, червоні водорості, страмінопіли і зелені водорості)), морську траву, планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон і фемптопланктон), фітопланктон і/або їх суміші. У деяких варіантах здійснення мікроорганізм являє собою біло-червону плісняву. У деяких випадках мікроорганізм може включати одноклітинні і/або багатоклітинні організми, наприклад організми з океану, озер і водоймищ, що включають солону воду і прісну воду. Коли організми є сумісними, можна використовувати їх суміші.

25 Як правило, різні мікроорганізми можуть продукувати ряд корисних продуктів шляхом функціонування на матеріалах, конвертування, біоконвертування або ферментації матеріалів. Наприклад, за допомогою ферментації або інших способів можна одержувати спирти, органічні кислоти, вуглеводні, водень, білки, вуглеводи, жири/олії/ліпіди, амінокислоти, вітаміни або суміші будь-яких з цих матеріалів.

30 Приклади продуктів, які можна одержувати з використанням способів, описаних в даному документі, включають моно- і поліфункціональні С1-С6-алкілспирти, моно- і поліфункціональні карбонові кислоти, С1-С6-вуглеводні і їх комбінації. Конкретні приклади придатних спиртів включають метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, гліцерин і їх комбінації. Конкретні приклади придатних карбонових кислот 35 включають мурашину кислоту, оцтову кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, валеріанову кислоту, капроєву кислоту, пальмітинову кислоту, стеаринову кислоту, щавлеву кислоту, малонову кислоту, янтарну кислоту, глутарову кислоту, олеїнову кислоту, ліноленову кислоту, гліколеву кислоту, молочну кислоту, γ-гідроксимасляну кислоту і їх комбінації. Приклади придатних вуглеводнів включають метан, етан, пропан, пентан, н-гексан і їх 40 комбінації.

Інший аспект винаходу стосується способу, який включає конвертування низькомолекулярного цукру, або матеріалу, який включає низькомолекулярний цукор, в суміші з біомасою, мікроорганізмом і розчинником або системою розчинників, наприклад водою або сумішшю води і органічного розчинника, в будь-який продукт, описаний в даному документі. Без 45 зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що наявність твердої речовини, такої як тверда речовина з високою площею поверхні і/або високою пористістю, може підвищити швидкості реакції шляхом збільшення ефективної концентрації розчинених речовин і надання субстрату, на якому може протікати реакція. Докладний опис такої конверсії представлений в патентній заявці США № 12/417840, поданій 3 квітня 2009 року, повний зміст якої включений в 50 даний опис як посилання в повному об'ємі.

Термін "волокнистий матеріал", як використовують в даному описі, являє собою матеріал, який включає множину пухких, дискретних і роздільних волокон. Наприклад, волокнистий матеріал може бути одержаний з джерела волокон, що являє собою відбілений крафт-папір, шляхом дроблення, наприклад, за допомогою різального пристрою з обертовим ножом.

55 Термін "сито", як використовують в даному описі, означає елемент, здатний просівати матеріал відповідно до розміру. Приклади сит включають пластину, циліндр з отворами або подібне, або дротяне сито або матер'яну тканину.

Термін "піроліз", як використовують в даному описі, означає руйнування зв'язків в матеріалі з використанням теплової енергії. Піроліз може відбуватися, коли матеріал, що розглядається, 60 знаходиться у вакуумі або занурений в газоподібну речовину, таку як окислювальний газ,

наприклад повітря або кисень, або відновний газ, такий як водень.

Вміст кисню визначають за допомогою елементного аналізу шляхом піролізу зразка в печі, працюючій при 1300°C або вище.

Для цілей цього опису, вуглеводи являють собою матеріали, які повністю складаються з одного або декількох сахаридних елементів або які включають один або декілька сахаридних елементів. Сахаридні елементи можуть бути функціоналізованими в області кільця за допомогою однієї або декількох функціональних груп, таких як групи карбонових кислот, аміногрупи, нітрогрупи, нітрозогрупи або нітрильні групи, і, проте, вважатися вуглеводами. Вуглеводи можуть бути полімерними (наприклад, рівними 10-меру, 100-меру, 1000-меру, 10000-меру або 100000-меру або перевищуючими їх), олігомерними (наприклад, рівними 4-меру, 5-меру, 6-меру, 7-меру, 8-меру, 9-меру або 10-меру або перевищуючими їх), тримерними, димерними або мономерними. Коли вуглеводи утворені з більше ніж одного повторюваного елемента, всі елементи можуть бути однаковими або різними.

Приклади полімерних вуглеводів включають целюлозу, ксилан, пектин і крохмаль, в той час як прикладами димерних вуглеводів є целобіоза і лактоза. Приклади мономерних вуглеводів включають глюкозу і ксилозу.

Вуглеводи можуть бути частиною надмолекулярної структури, наприклад, ковалентно приєднаної до структури. Приклади таких матеріалів включають лігноцелюлозні матеріали, такі як матеріали, що знаходяться в дереві.

Крохмальний матеріал є матеріалом, який являє собою крохмаль або похідне крохмалю або включає значні кількості крохмалю або похідного крохмалю, наприклад більше ніж приблизно 5 мас. % крохмалю або похідного крохмалю. Для цілей цього опису, крохмаль являє собою матеріал, який включає амілозу, амілопектин або їх фізичну і/або хімічну суміш, наприклад суміш амілози і пектину, що складає 20:80 або 30:70 мас. %. Наприклад, рис, кукурудза і їх суміші являють собою крохмальні матеріали. Похідні крохмалю включають, наприклад, мальтодекстрин, кислотно-модифікований крохмаль, основно-модифікований крохмаль, відбілений крохмаль, окислений крохмаль, ацетильований крохмаль, ацетильований і окислений крохмаль, фосфатно-модифікований крохмаль, генетично модифікований крохмаль і крохмаль, який є стійким до розщеплення.

Для цілей цього опису, низькомолекулярний цукор являє собою вуглевод або його похідне, які мають молекулярну масу по формулі (за винятком вологовмісту) менше ніж приблизно 2000, наприклад менше ніж приблизно 1800, менше ніж приблизно 1600, менше ніж приблизно 1000, менше ніж приблизно 500, менше ніж приблизно 350 або менше ніж приблизно 250. Наприклад, низькомолекулярний цукор може являти собою моносахарид, наприклад глюкозу або ксилозу, дисахарид, наприклад целобіозу або сахарозу, або трисахарид.

Засоби, що викликають набухання, як використовують в даному описі, являють собою матеріали, які викликають видиме набухання, наприклад підвищення об'єму целюлозних і/або лігноцелюлозних матеріалів відносно ненабухлого стану, що становить 2,5%, при застосуванні до таких матеріалів як розчину, наприклад, водного розчину. Приклади включають лужні речовини, такі як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид літію і гідроксиди амонію, підкислювачі, такі як мінеральні кислоти (наприклад, сірчана кислота, хлористоводнева кислота і фосфорна кислота), солі, такі як хлорид цинку, карбонат кальцію, карбонат натрію, сульфат бензилтриметиламонію, і основні органічні аміни, такі як етилендіамін.

У деяких варіантах здійснення перед опроміненням до біомаси не додають ніяких хімічних реагентів, наприклад засобів, що викликають набухання. Наприклад, в деяких з цих варіантів здійснення перед опроміненням або іншою переробкою не додають ніяких лужних речовин (таких як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид літію і гідроксиди амонію), підкислювачів (таких як мінеральні кислоти (наприклад, сірчана кислота, хлористоводнева кислота і фосфорна кислота)), солей, таких як хлорид цинку, карбонат кальцію, карбонат натрію, сульфат бензилтриметиламонію, або основних органічних амінів, таких як етилендіамін. У деяких випадках не додають додаткової води. Наприклад, біомаса перед переробкою може мати менше 0,5 мас. % доданих хімічних реагентів, наприклад менше ніж 0,4, 0,25, 0,15 або 0,1 мас. % доданих хімічних реагентів. У деяких випадках біомаса перед опроміненням має не більше ніж слідові кількості, наприклад менше 0,05 мас. %, доданих хімічних реагентів. У інших випадках біомаса перед опроміненням по суті не має доданих хімічних реагентів або засобів, що викликають набухання. Уникнення застосування таких хімічних реагентів також може поширюватися на переробку, наприклад, протягом всього часу перед ферментацією або протягом всього часу.

Термін "харчовий", як використовують в даному описі, означає придатний для вживання як їжі.

"Роздроблений матеріал", як використовують в даному описі, являє собою матеріал, який включає окремі волокна, в яких щонайменше приблизно 50% окремих волокон мають відношення довжина/діаметр (L/D) щонайменше приблизно 5 і які мають об'ємну густину в нестисненому стані менше ніж приблизно 0,6 г/см³.

У деяких варіантах здійснення зміна молекулярної структури біомаси, як використовують в даному описі, означає зміну розташування хімічних зв'язків, наприклад типу і кількості функціональних груп, або конформації структури. Наприклад, зміна молекулярної структури може включати зміну рівня неподатливості матеріалу, зміну надмолекулярної структури матеріалу, окислення матеріалу, зміну середньої молекулярної маси, зміну середньої кристалічності, зміну площі поверхні, зміну міри полімеризації, зміну пористості, зміну міри розгалуження, прищеплену співполімеризацію з іншими матеріалами, зміну розміру кристалічного домену або зміну розміру всього домену.

Якщо не визначено інакше, всі технічні і наукові терміни, використовувани в даному описі, мають те ж значення, яке звичайно мають на увазі фахівці в галузі, до якої належить цей винахід. Незважаючи на те, що на практиці або при тестуванні даного винаходу можна використовувати способи і матеріали, схожі або еквівалентні способам або матеріалам, описаним в даному документі, придатні способи і матеріали описані нижче. Всі публікації, патентні заявки, патенти і інші посилання, згадані в даному описі, включені як посилання в повному об'ємі. У випадку суперечності, потрібно керуватися даним описом. Крім того, матеріали, способи і приклади є тільки ілюстративними і не призначені для обмеження.

Як використовують в даному описі, термін "суб'єкт" використовують протягом описи для опису тварини, яка є людиною або яка не є людиною. Термін включає, але не обмежується ними, птахів, плазунів, риб, рослини, земноводних і ссавців, наприклад людей, інших приматів, свиней, гризунів, таких як миші і щури, кролики, морські свинки, хом'яки, а також корів, коней, кішок, собак, овець і кіз.

Повний зміст WO 2008/073186 включений в даний опис як посилання в повному об'ємі. Повний опис кожної з наступних патентних заявок США включений в даний опис як посилання: попередні заявки США з серійними номерами 61/049391; 61/049394; 61/049395; 61/049404; 61/049405; 61/049406; 61/049407; 61/049413; 61/049415 і 61/049419, подані 30 квітня 2008 року; попередні заявки США з серійними номерами 61/073432; 61/073436; 61/073496; 61/073530; 61/073665 і 61/073674, подані 18 червня 2008 року; попередня заявка США з серійним номером 61/106861, подана 20 жовтня 2008 року; попередні заявки США з серійними номерами 61/139324 і 61/139453, обидві подані 19 грудня 2008 року, і патентні заявки США з серійними номерами 12/417707; 12/417720; 12/417840; 12/417699; 12/417731; 12/417900; 12/417880; 12/417723; 12/417786 і 12/417904, всі подані 3 квітня 2009 року.

Будь-який вуглеводний матеріал, описаний в даному документі, можна використовувати в будь-якому застосуванні або способі, описаному в будь-якому патенті або патентній заявці, включені в даний опис як посилання.

У будь-якому зі способів, описаних в даному документі, радіаційне випромінювання можна застосовувати з пристроєм, який знаходиться в сховищі.

Інші ознаки і переваги винаходу стануть очевидними з представленого нижче докладного опису і формули винаходу.

ОПИС КРЕСЛЕНЬ

На ФІГ. 1 представлена блок-схема, що ілюструє конверсію біомаси в продукти і побічні продукти.

На ФІГ. 2 представлена блок-схема, що ілюструє конверсію джерела волокна в перший і другий волокнистий матеріал.

На ФІГ. 3 представлений поперечний переріз різального пристрою з обертовим ножом.

На ФІГ. 4 представлена блок-схема, що ілюструє конверсію джерела волокна в перший, другий і третій волокнистий матеріал.

На ФІГ. 5 представлена блок-схема, що ілюструє ущільнення матеріалу.

На ФІГ. 6 представлено перспективне зображення преса для гранулювання.

На ФІГ. 7A представлений ущільнений волокнистий матеріал у формі гранул.

На ФІГ. 7B представлений поперечний переріз порожнистих гранул, в яких центр порожнини знаходиться на одній лінії з центром гранули.

На ФІГ. 7C представлений поперечний переріз порожнистої гранули, в якій центр порожнини зміщений відносно центра гранули.

На ФІГ. 7D представлений поперечний переріз тридольної гранули.

На ФІГ. 8 представлена блок-схема, що ілюструє послідовність обробки для переробки сировини.

На ФІГ. 9 представлений вигляд в розрізі гамма-випромінювача, що знаходиться в бетонному сховищі.

На ФІГ. 10 представлений збільшений вигляд області R з ФІГ. 9.

На ФІГ. 11 представлена блок-схема, що ілюструє послідовність попередньої обробки сировини опроміненням пучком електронів.

На ФІГ. 11А представлено схематичне представлення іонізованої біомаси, а потім окисленої або гашеної.

На ФІГ. 11В представлений схема (вигляд збоку) системи для опромінення матеріалу з низькою об'ємною густиною, а на ФІГ. 11С представлений поперечний переріз системи по лінії 11С-11С.

На ФІГ. 11D схематично представлений вигляд поперечного перерізу системи з псевдозрідженим шаром для опромінення матеріалу з низькою об'ємною густиною.

На ФІГ. 11Е представлена схема (вигляд збоку) іншої системи для опромінення матеріалу з низькою об'ємною густиною.

На ФІГ. 12 представлена схема системи для обробки ультразвуком технологічного потоку целюлозного матеріалу в рідкому середовищі.

На ФІГ. 13 представлена схема пристрою для обробки ультразвуком, що має два перетворювачі, приєднані до одного рупора.

На ФІГ. 14 представлена блок-схема, що ілюструє систему для піролітичної попередньої обробки сировини.

На ФІГ. 15 представлений поперечний переріз (вигляд збоку) камери для піролізу.

На ФІГ. 16 представлений поперечний переріз (вигляд збоку) камери для піролізу.

На ФІГ. 17 представлений поперечний переріз (вигляд збоку) піролізера, який включає нагрітий волосок.

На ФІГ. 18 схематично представлений поперечний переріз (вигляд збоку) піролізера по точці Кюри.

На ФІГ. 19 схематично представлений поперечний переріз (вигляд збоку) пічного піролізера.

На ФІГ. 20 схематично представлений поперечний переріз (вигляд зверху) лазерного пристрою для піролізу.

На ФІГ. 21 схематично представлений поперечний переріз (вигляд зверху) пристрою для миттєвого піролізу з вольфрамовим волоском.

На ФІГ. 22 представлена блок-схема, що ілюструє систему для окислювальної попередньої обробки сировини.

На ФІГ. 23 представлена блок-схема, що ілюструє загальний вигляд процесу конвертування джерела волокна в продукт, наприклад етанол.

На ФІГ. 24 представлений вигляд поперечного перерізу пристрою для парового вибуху.

На ФІГ. 25 схематично представлений вигляд поперечного перерізу гібридного пристрою для обробки пучком електронів/ультразвуком.

На ФІГ. 26 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу, одержаного з паперу з багатошаровим покриттям. Волокнистий матеріал одержували на різальному пристрої з обертовим ножом з використанням сита з отворами 1/8 дюйма (0,32 см).

На ФІГ. 27 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу, одержаного з відбіленого крафт-картону. Волокнистий матеріал одержували на різальному пристрої з обертовим ножом з використанням сита з отворами 1/8 дюйма (0,32 см).

На ФІГ. 28 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу, одержаного з відбіленого крафт-картону. Волокнистий матеріал двічі дробили на різальному пристрої з обертовим ножом з використанням сита з отворами 1/16 дюйма (0,16 см) при кожному дробленні.

На ФІГ. 29 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу, одержаного з відбіленого крафт-картону. Волокнистий матеріал три рази дробили на різальному пристрої з обертовим ножом. У ході першого дроблення використовували сито з отворами 1/8 дюйма (0,32 см); в ході другого дроблення використовували сито з отворами 1/16 дюйма (0,16 см) і в ході третього дроблення використовували сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см).

На ФІГ. 30 схематично представлений вигляд збоку пристрою для обробки ультразвуком, а на ФІГ. 31 представлений вигляд поперечного перерізу через комірку для переробки з ФІГ. 30.

На ФІГ. 32 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного

мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу, одержаного шляхом дроблення проса на різальному пристрої з обертовим ножом, а потім пропускання роздробленого матеріалу через сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см).

На ФІГ. 33 і 34 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу з ФІГ. 32 після опромінення гамма-променями в дозі 10 Мрад і 100 Мрад, відповідно.

На ФІГ. 35 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу з ФІГ. 32 після опромінення дозою 10 Мрад і обробки ультразвуком.

На ФІГ. 36 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу з ФІГ. 32 після опромінення дозою 100 Мрад і обробки ультразвуком.

На ФІГ. 37 представлений інфрачервоний спектр крафт-паперу, нарізаного на різальному пристрої з обертовим ножом.

На ФІГ. 38 представлений інфрачервоний спектр крафт-паперу з ФІГ. 37 після опромінення гамма-випромінюванням в дозі 100 Мрад.

На ФІГ. 39 представлена схема процесу конверсії біомаси.

На ФІГ. 40 представлена схема іншого процесу конверсії біомаси.

На ФІГ. 41 представлена схема пересувної установки для переробки біомаси на базі вантажного автомобіля.

На ФІГ. 42 представлена схема пересувної установки для переробки біомаси на базі поїзда.

На ФІГ. 43A і 43B представлені схеми, на яких показані стадії переробки для одержання продуктів і співпродуктів з біомаси (A) і для одержання продуктів з використанням стадії біоконверсії.

На ФІГ. 44 представлена схема, на якій показаний процес ферментації з підживленням із змінним об'ємом.

На ФІГ. 45 представлена схема, на якій показаний процес ферментації з підживленням з фіксованим об'ємом.

На ФІГ. 46 представлена схема, на якій показані стадії переробки, необхідні для одержання продуктів 1, 2 і 3. Зірочками показано, що стадія є необов'язковою. Чорна стрілка вказує на те, що можна проводити необов'язкову стадію ущільнення.

ДОКЛАДНИЙ ОПИС

Біомасу (наприклад, рослинну біомасу, тваринну біомасу, мікробну біомасу і біомасу міських відходів) можна переробляти для одержання корисних продуктів з використанням способів, описаних в даному документі, таких як продукти харчування. Крім того, можна одержувати функціоналізовані матеріали, що мають бажані типи і кількості функціональних груп, таких як групи карбонових кислот, альдегідні групи, кетоніві групи, нітрильні групи, нітрогрупи або нітрозогрупи, які можна одержувати з використанням способів, описаних в даному документі. Такі функціоналізовані матеріали можуть бути, наприклад, більш розчинними, легше утилізованими різними мікроорганізмами або вони можуть бути більш стабільними протягом тривалого часу, наприклад менш схильними до окислення. У даному описі, нижче, описані системи і процеси, в яких можуть використовуватися різні матеріали біомаси, наприклад целюлозні матеріали, лігноцелюлозні матеріали, крохмальні матеріали або матеріали, які являють собою або які включають низькомолекулярні цукрі, як матеріали сировини. Матеріали біомаси часто є легкодоступними, але можуть бути важко перероблюваними, наприклад шляхом ферментації, або вони можуть давати неоптимальні виходи при досить низькій швидкості, наприклад, шляхом ферментації. Матеріали біомаси спочатку попередньо обробляють, часто шляхом зменшення розміру матеріалів вихідної сировини. Потім піддану попередній обробці біомасу можна обробляти з використанням одного або декількох з радіаційного опромінення (в умовах контрольованої температури), обробки ультразвуком, окислення, піролізу і парового вибуху. Різні системи і способи для попередньої обробки можуть використовувати в комбінаціях по дві, три або навіть чотири з цих технологій.

Альтернативно або додатково, даний винахід оснований, щонайменше частково, на спостереженні, що способи, описані в даному документі, можна застосовувати для конвертування біомаси в неенергетичні матеріали і композиції. Такі матеріали і композиції включають, але не обмежуються ними, продукти харчування (наприклад, придатні для вживання людиною і/або тваринами), фармацевтичні засоби, нутрицевтики, носії для доставки фармацевтичних засобів і дозовані форми, фармацевтичні ексципієнти, фармацевтичні кон'югати, поперечноштиті матриці, такі як гідрогелі, поглинаючі матеріали, добрива і продукти лігніну.

ТИПИ БІОМАСИ

Як правило, будь-який матеріал біомаси, який являє собою або включає вуглеводи, які повністю складаються з одного або декількох сахаридних елементів або включають один або декілька сахаридних елементів, можна переробляти будь-яким зі способів, описаних в даному документі. Як використовують в даному описі, біомаса включає целюлозні, геміцелюлозні, крохмальні матеріали і матеріали, що містять лігнін. Наприклад, матеріал біомаси може являти собою целюлозні або лігноцелюлозні матеріали або крохмальні матеріали, такі як зерна кукурудзи, зерна рису або інші корми, або матеріали, які являють собою або включають один або декілька низькомолекулярних цукрів, такого як сахароза або целобіоза.

Наприклад, такі матеріали можуть включати папір, паперову продукцію, деревину, родинні деревинні матеріали, пресовану деревину, трави, рисове лушпиння, макуха, бавовну, джут, пеньку, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, серцевини кукурудзяних качанів, кокосові волокна, водорості, морську траву (наприклад, гігантські морські водорості), водяний гіацинт, маніоку, кавові зерна, мелені кавові зерна (звичайні мелені кавові зерна), синтетичну целюлозу або суміші будь-яких з них.

Джерела волокон включають целюлозні джерела волокон, включаючи папір і паперові продукти (наприклад, папір з багат шаровим покриттям і крафт-папір), і лігноцелюлозні джерела волокон, включаючи деревину і родинні деревинні матеріали, наприклад пресовану деревину. Інші придатні джерела волокон включають природні джерела волокон, наприклад трави, рисове лушпиння, макуху, джут, пеньку, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, серцевини кукурудзяних качанів, кокосові волокна; джерела волокон з високим вмістом α -целюлози, наприклад бавовну; і синтетичні джерела волокон, наприклад екструдовану пряжу (орієнтовану пряжу або неорієнтовану пряжу). Природні або синтетичні джерела волокон можна одержувати з клаптів первинних текстильних матеріалів, наприклад залишків, або вони можуть являти собою використані відходи, наприклад лахміття. Коли як джерела волокон використовують паперову продукцію, вона може являти собою натуральні матеріали, наприклад шматки первинних матеріалів, або вона може являти собою використані відходи. Крім первинних вихідних матеріалів, також як джерела волокон можна використовувати відходи використаних продуктів, промислові (наприклад, субпродукти) відходи і відходи переробки (наприклад, скидні води від переробки паперу). Також джерело волокон може бути одержане або утворене з відходів людини (наприклад, стічні води), тварин або рослин. Додаткові джерела волокон описані в даній галузі техніки, наприклад, див. патенти США №№ 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 і 5952105.

Мікробні джерела включають, але не обмежуються ними, будь-який мікроорганізм і/або організм, що зустрічається в природі або генетично модифікований, який містить або здатний забезпечувати джерело вуглеводів (наприклад, целюлози), наприклад одноклітинні організми (наприклад, тварини (наприклад, найпростіші, такі як джугітові, амебоподібні, інфузорії і споровики) і рослини (наприклад, водорості, такі як альвеолобіонти, хлорархніофіти, криптомонادی, еугленіди, глаукофіти, гаплофіти, червоні водорості, стромінопілі і зелені водорості)), морську траву, планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон і фемтопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грам позитивні бактерії, грам негативні бактерії і екстремофіли), дріжджі і/або їх суміші. У деяких випадках мікробну біомасу можна одержувати з природних джерел, наприклад з океану, озер, водоймищ, наприклад з солоною водою або прісною водою, або з джерел на суші. Альтернативно або додатково, мікробну біомасу можна одержувати з культуральних систем, наприклад великомасштабних сухих і вологих культуральних систем.

Приклади біомаси включають оновлюваний органічний матеріал, такий як рослинна біомаса, мікробна біомаса, тваринна біомаса (наприклад, будь-який побічний продукт тваринництва, відходи тваринництва і т. д.) і біомаса міських відходів, включаючи будь-які і всі комбінації цих матеріалів біомаси.

Рослинна біомаса і лігноцелюлозна біомаса включають органічний матеріал, що походить з рослин (деревний або не деревний), особливо матеріал, доступний на постійній основі. Приклади включають біомасу сільськогосподарських або продовольчих культур (наприклад, цукрову тростину, цукровий буряк або кукурудзяні зерна) або їх екстракт (наприклад, цукор з цукрової тростини і кукурудзяний крохмаль з кукурудзи), сільськогосподарські відходи і залишки, такі як кукурудзяна солома, пшенична солома, рисова солома, макуха цукрової тростини, бавовна і т. п. Крім того, рослинна біомаса включає, але не обмежується ними, дерева, деревні енергетичні культури, деревні відходи і залишки, такі як тріски хвойного дерева, відходи з кори, деревна тирса, потоки відходів паперової і целюлозної промисловості, деревне волокно і т. п. Крім того, як інше джерело рослинної біомаси потенційно можна у великому масштабі

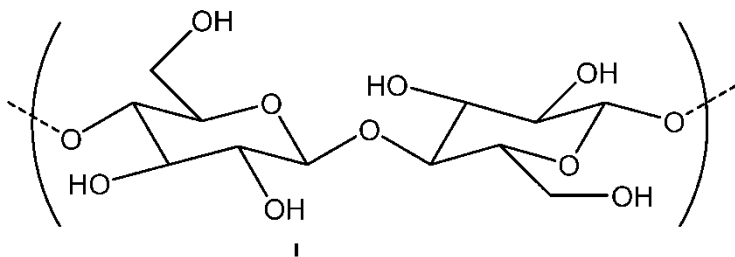
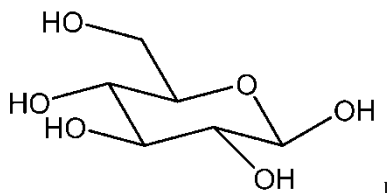
виросувати кормову посівну траву, таку як просо і т. п. Для міських територій найкраща потенційна рослинна сировина біомаси включає відходи садівництва (наприклад, скошена трава, листя, обрізана частини дерев і вітролом) і відходи переробки овочів.

У деяких варіантах здійснення біомаса включає лігноцелюлозну сировину, яка може являти собою рослинну біомасу, таку як, але не обмежуючись ними, біомаса недревних рослин, сільськогосподарські культури, такі як, але не обмежуючись ними, трави, наприклад, але не обмежуючись ними, С4-трави, такі як просо, спартина, райграс, міскантус, двокитичник тростинний або їх комбінації, або залишки переробки цукру, такі як макуха або бурякова пульпа, сільськогосподарські залишки, наприклад соєва солома, кукурудзяна солома, рисова солома, рисове лушпиння, ячмінна солома, серцевина кукурудзяного качана, пшенична солома, солома канопи, вівсяна солома, вівсяне лушпиння, кукурудзяне волокно, утилізоване волокно деревної пульпи, деревна тирса, тверда деревина, наприклад дерево і тирса осики, м'яка деревина або їх комбінації. Крім того, лігноцелюлозна сировина може включати целюлозні матеріали відходів, такі як, але не обмежуючись ними, газетний папір, картон, деревна тирса і т. п. Лігноцелюлозна сировина може включати один тип сировини або, альтернативно, лігноцелюлозна сировина може включати суміш волокон, які можуть походити з різної лігноцелюлозної сировини. Більше того, лігноцелюлозна сировина може включати свіжу лігноцелюлозну сировину, частково висушену лігноцелюлозну сировину, повністю висушену лігноцелюлозну сировину або їх комбінацію.

Мікробна біомаса включає біомасу, яка одержана з одноклітинних організмів і/або багатоклітинних організмів, які зустрічаються в природі або генетично модифіковані, наприклад організмів з океану, озер, водоймищ, наприклад з солоною водою або прісною водою, або організмів суші, і містить джерело вуглецю (наприклад, целюлози). Мікробна біомаса може включати, але не обмежуватися ними, наприклад, одноклітинні організми (наприклад, тварини (наприклад, найпростіші, такі як джгутикові, амебоподібні, інфузорії і споровики) і рослини (наприклад, водорості, такі як альвеолобійонти, хлораракніофіти, криптонади, евгеніди, глаукофіти, гаплофіти, червоні водорості, стромінопілі і зелені водорості)), морську траву, планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон і фемтопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грампозитивні бактерії, грамнегативні бактерії і екстремофіли), дріжджі і/або їх суміші. У деяких випадках мікробну біомасу можна одержувати з природних джерел, наприклад з океану, озер, водоймищ, наприклад з солоною водою або прісною водою, або з джерел на суші. Альтернативно або додатково, мікробну біомасу можна одержувати з культуральних систем, наприклад великомасштабних сухих і вологих культуральних систем.

Біомаса тварин включає будь-який органічний матеріал відходів, такий як одержаний з тварин матеріал відходів або екскременти, або матеріал відходів або екскременти людини (наприклад, компост і стічні води).

У деяких варіантах здійснення вуглевод являє собою або включає матеріал, який має один або декілька β -1,4-зв'язків і має середньочислову молекулярну масу приблизно від 3000 до 50000. Такий вуглевод являє собою або включає целюлозу (I), яка утворена з β -глюкози 1 шляхом конденсації β -(1 \rightarrow 4)-глікозидних зв'язків. Цей зв'язок протилежний α -(1 \rightarrow 4)-глікозидним зв'язкам, присутнім в крохмалі і інших вуглеводах.

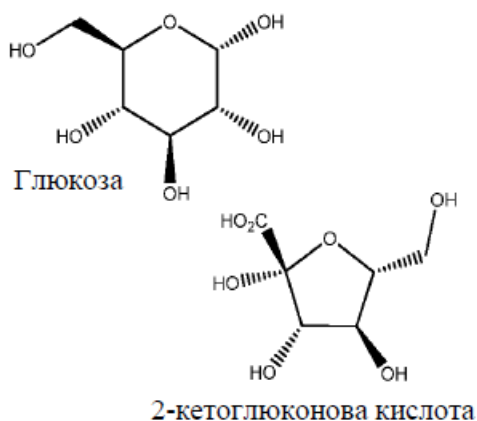
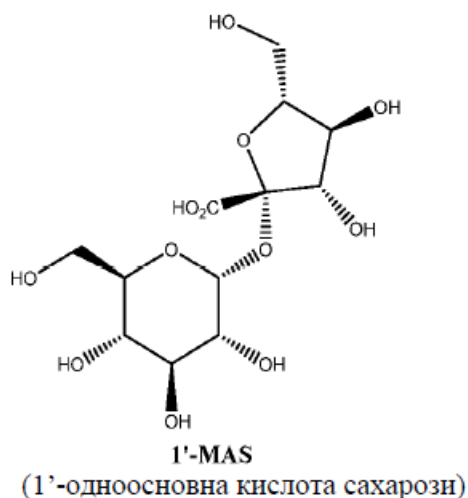


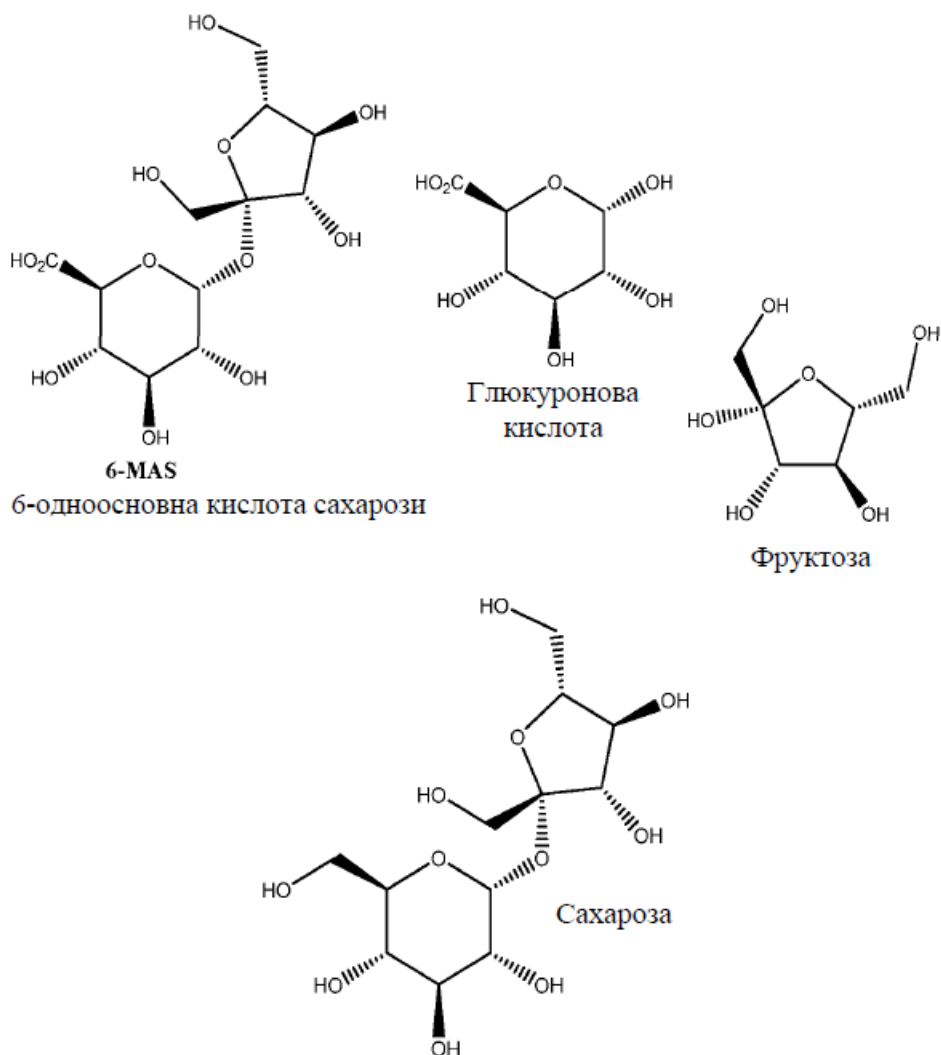
Крохмальні матеріали включають сам крохмаль, наприклад кукурудзяний крохмаль, пшеничний крохмаль, картопляний крохмаль або рисовий крохмаль, похідне крохмалю або матеріал, який включає крохмаль, такий як продукт харчування або сільськогосподарська культура. Наприклад, крохмальний матеріал може являти собою арахіс, гречку, банан, ячмінь, маніоку, кудзу, кислицю, саго, сорго, звичайну домашню картоплю, солодку картоплю, таро, ямс або одне або декілька бобових, таких як кінські боби, сочевиця або горох. Також крохмальними матеріалами є суміші цих і/або інших крохмальних матеріалів. У конкретних варіантах здійснення крохмальний матеріал одержаний з кукурудзи. Пізні кукурудзяні крохмалі і їх похідні описані в "Corn Starch", Corn Refiners Association (11 видання, 2006 рік).

Матеріали біомаси, які включають низькомолекулярні цукри, можуть включати, наприклад, щонайменше приблизно 0,5 мас. % низькомолекулярного цукру, наприклад щонайменше приблизно 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,5, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 90 мас. % або навіть щонайменше приблизно 95 мас. % низькомолекулярного цукру. У деяких випадках біомаса по суті складається з низькомолекулярного цукру, наприклад, більше ніж на 95 мас. %, наприклад 96, 97, 98, 99 мас. % або по суті 100 мас. % низькомолекулярного цукру.

Матеріали біомаси, які включають низькомолекулярні цукри, можуть являти собою сільськогосподарські продукти або харчові продукти, такі як цукрова тростина або цукровий буряк, або їх екстракт, наприклад сік цукрової тростини або цукрового буряка. Матеріали біомаси, які включають низькомолекулярні цукри, можуть являти собою по суті чисті екстракти, такі як нерафінований або кристалізований столовий цукор (сахароза). Низькомолекулярні цукри включають похідні цукрів. Наприклад, низькомолекулярні цукри можуть бути олігомерними (наприклад, рівними 4-меру, 5-меру, 6-меру, 7-меру, 8-меру, 9-меру або 10-меру або перевищуючими їх), тримерними, димерними або мономерними. Коли вуглеводи утворені більше ніж одним повторюваним елементом, всі повторювані елементи можуть бути однаковими або різними.

Конкретні приклади низькомолекулярних цукрів включають целобіозу, лактозу, сахарозу, глюкозу і ксилізу, а також їх похідні. У деяких випадках похідні цукрів більш швидко розчиняються в розчині або утилізуються мікробами для продукції корисного матеріалу. Декілька таких цукрів і похідних цукрів представлені нижче.





Для одержання будь-яких продуктів, описаних в даному документі, можна використовувати комбінації (наприклад, самостійно або в комбінації з будь-яким матеріалом біомаси, компонентом, продуктом і/або співпродуктом, одержаним з використанням способів, описаних в даному документі) будь-яких матеріалів біомаси, описаних в цьому документі. Наприклад, суміші целюлозних матеріалів і крохмальних матеріалів можна використовувати для одержання будь-якого продукту, описаного в даному документі.

СИСТЕМИ ДЛЯ ОБРОБКИ БІОМАСИ

На ФІГ. 1 представлена система для конвертування біомаси 100, зокрема біомаси зі значними кількостями целюлозних і лігноцелюлозних компонентів і/або крохмальних компонентів, в корисні продукти і побічні продукти. Система 100 включає підсистему для підготовки вихідного матеріалу 110, підсистему для попередньої обробки 114, підсистему для первинної переробки 118 і підсистему для подальшої переробки 122. У підсистему для підготовки вихідного матеріалу 110 подається біомаса в сирій формі, і в ній біомаса фізично підготовлюється для застосування як сировини для подальших процесів (наприклад, зменшення розміру і гомогенізація біомаси) і зберігається як в сирій формі, так і у формі сировини.

Сировина біомаси зі значними кількостями целюлозних і/або лігноцелюлозних компонентів або крохмальних компонентів може мати високу середню молекулярну масу і кристалічність, які можуть ускладнювати переробку сировини в корисні продукти (наприклад, ферментацію сировини для одержання етанолу). Таким чином, є корисною обробка сировини біомаси, наприклад, з використанням способів обробки, описаних в даному документі. Як описано в даному документі, в деяких варіантах здійснення при обробці біомаси не використовують кислоти, основи і/або ферменти для переробки біомаси, або використовують таку обробку тільки в невеликих або каталітичних кількостях.

У підсистему для обробки 114 подається сировина біомаси з підсистеми для підготовки сировини 110 і в ній сировина підготовлюється для застосування в основних процесах продукції, наприклад, шляхом зменшення середньої молекулярної маси і кристалічності сировини. З підсистеми для обробки 114 оброблена сировина подається в підсистему для первинної переробки 118 і в ній продукуються корисні продукти (наприклад, етанол, інші спирти, фармацевтичні препарати і/або продукти харчування). У деяких випадках продукт підсистеми для первинної переробки 118 є придатним безпосередньо, однак в інших випадках він вимагає додаткової переробки, здійснюваної підсистемою для подальшої переробки 122. Підсистема для подальшої переробки 122 забезпечує подальшу переробку потоку продукту з системи для первинної переробки 118, яка потрібна для нього (наприклад, дистиляція і денатурація етанолу), а також обробку потоків відходів з інших підсистем. У деяких випадках співпродукти підсистем 114, 118, 122 також можуть бути прямо або непрямо придатні як вторинні продукти і/або для підвищення загальної ефективності системи 100. Наприклад, підсистема для подальшої переробки 122 може виробляти оброблену воду для рециркуляції як технічної води в інших підсистемах, і/або вона може виробляти спалювані відходи, які можна використовувати як паливо для котлів, що генерують пару і/або електрику.

На оптимальний розмір установки для конверсії біомаси впливають фактори, що включають економічність масштабу і тип і доступність біомаси, використовуваної як сировина. Збільшення розміру установки має тенденцію до збільшення економічності масштабу, асоційованої з процесами в установці. Однак зростаючий розмір установки також має тенденцію до підвищення витрат (наприклад, витрат на транспортування) на одиницю сировини. Дослідження, що аналізують ці фактори, вказують на те, що прийнятний розмір установок для конверсії біомаси може варіювати від 100 до 1000 або більше, наприклад 10000 тонн сухої сировини на добу, залежно, щонайменше частково, від типу використовуваної сировини. Тип сировини біомаси також може впливати на вимоги по зберіганню на установці, де установки, призначені, головним чином, для переробки сировини, доступність якої сезонно варіює (наприклад, кукурудзяна солома), вимагають в більшій мірі зберігання сировини на місці, ніж за межами установки, в порівнянні з установками, призначеними для переробки сировини, доступність якої є відносно постійною (наприклад, макулатура).

ПОПЕРЕДНЯ ОБРОБКА БІОМАСИ

У деяких випадках способи попередньої обробки починаються з фізичної підготовки біомаси, наприклад зменшення розміру матеріалів сировини біомаси, наприклад, нарізанням, розтиранням, подрібненням, роздавленням, дробленням або рубанням. У деяких варіантах здійснення способи (наприклад, механічні способи) використовують для зменшення розміру і/або розмірів окремих фрагментів біомаси. У деяких випадках пухку сировину (наприклад, перероблений папір або просо) попередньо обробляють дробленням або розрізанням. Для видалення з потоку сировини дуже великих об'єктів або небажаних об'єктів, наприклад таких як камені або цвяхи, можна використовувати сита і/або магніти.

Системи для попередньої обробки вихідного матеріалу можуть бути адаптовані для продукції потоків сировини з конкретними характеристиками, наприклад конкретними максимальними розмірами, конкретними співвідношеннями довжини і ширини або конкретними співвідношеннями площ поверхонь. Як частина попередньої обробки вихідного матеріалу, можна регулювати об'ємну густину сировини (наприклад, підвищувати).

Зменшення розміру

У деяких варіантах здійснення біомаса має форму волокнистого матеріалу, який включає волокна, одержувані дробленням біомаси. Наприклад, дроблення можна проводити за допомогою різального пристрою з обертовим ножом.

Наприклад, і посилаючись на ФІГ. 2, джерело волокна біомаси 210 дроблять, наприклад в різальному пристрої з обертовим ножом, з одержанням першого волокнистого матеріалу 212. Перший волокнистий матеріал 212 пропускають через перше сито 214, що має середній розмір отворів 1,59 мм або менше (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма), з одержанням другого волокнистого матеріалу 216. Якщо бажано, джерело волокна можна подрібнювати перед дробленням, наприклад за допомогою пристрою для подрібнення. Наприклад, коли як джерело волокна використовують папір, папір спочатку можна подрібнювати до смужок шириною, наприклад, від 1/4 до 1/2 дюйма (від 0,64 до 1,28 см), з використанням пристрою подрібнення, наприклад пристрою для подрібнення з гвинтами з зустрічним обертанням, такого як пристрій, виготовлений Munson (Utica, N.Y.). Як альтернатива подрібненню, розмір паперу можна зменшувати нарізанням до бажаного розміру з використанням гільйотинного різального пристрою. Наприклад, гільйотинний різальний пристрій можна використовувати для нарізання паперу на листи, наприклад, шириною 10 дюймів (25,4 см) і довжиною 12 дюймів (30,5 см).

У деяких варіантах здійснення дроблення джерела волокна і пропускання одержаного першого волокнистого матеріалу через перше сито проводять одночасно. Дроблення і пропускання також можна проводити в послідовному процесі.

Наприклад, різальний пристрій з обертовим ножом можна використовувати для одночасного дроблення джерела волокна і просіювання першого волокнистого матеріалу. Посилаючись на ФІГ. 3, різальний пристрій з обертовим ножом 220 включає лійку 222, в яку можна поміщати подрібнене джерело волокна 224, одержане стандартними способами. Подрібнене джерело волокна дробиться між стаціонарними лезами 230 і обертовими лезами 232 з одержанням першого волокнистого матеріалу 240. Перший волокнистий матеріал 240 пропускається через сито 242, і одержаний другий волокнистий матеріал 244 збирається в кошик 250. Для полегшення збирання другого волокнистого матеріалу, кошик може мати тиск нижче номінального атмосферного тиску, наприклад щонайменше на 10% нижче номінального атмосферного тиску, наприклад щонайменше на 25% нижче номінального атмосферного тиску, щонайменше на 50% нижче номінального атмосферного тиску або щонайменше на 75% нижче номінального атмосферного тиску. У деяких варіантах здійснення підтримання тиску в кошику нижче номінального атмосферного тиску використовують джерело вакууму 252.

Дроблення може бути переважним для "розкриття" і "напруження" волокнистих матеріалів, роблячи целюлозу матеріалів більш чутливою до розділення ланцюгів і/або зниження кристалічності. Розкриті матеріали також можуть бути більш чутливими до окислення при опроміненні.

У деяких варіантах здійснення дроблення може бути переважним для "розкриття" і "напруження" волокнистих матеріалів, роблячи целюлозу матеріалів більш чутливою до розщеплення і всмоктування у жуйних тварин.

Джерело волокна можна дробити в сухому стані, в гідратованому стані (наприклад, маючи аж до десяти процентів по масі абсорбованої води) або у вологому стані, наприклад, маючи від приблизно 10 мас. % до приблизно 75 мас. % води. Джерело волокна можна дробити навіть при частковому або повному зануренні в рідину, таку як вода, етанол або ізопропанол.

Джерело волокна також можна дробити в атмосфері газу (такого як потік або атмосфера газу, відмінного від повітря), наприклад в кисні або азоті або парі.

Інші способи одержання волокнистих матеріалів включають, наприклад, жорновий помел, механічне розпушення або розривання, подрібнення на стрижневому млині або подрібнення розтиранням на повітрі.

Якщо бажано, волокнисті матеріали можна розділяти, наприклад постійно або партіями, на фракції згідно з їх довжиною, шириною, густиною, типом матеріалу або деякою комбінацією цих ознак.

Наприклад, чорні метали можна відділяти від будь-якого волокнистого матеріалу пропусканням волокнистого матеріалу, який включає чорний метал, мимо магніту, наприклад електромагніту, а потім пропусканням одержаного волокнистого матеріалу через серію сит, де кожне сито має отвори відмінного розміру.

Волокнисті матеріали також можна розділяти, наприклад, з використанням високошвидкісного газу, наприклад повітря. У такому підході, волокнисті матеріали розділяють відведенням різних фракцій, які, якщо бажано, можна піддати фотонній характеристиці. Такий пристрій для розділення розглянутий в Lindsey et al., патент США № 6883667.

Волокнисті матеріали можна попередньо обробляти безпосередньо відразу після їх підготовки, або їх можна висушувати, наприклад, при приблизно 105°C протягом 4-18 годин, так щоб перед застосуванням вміст вологи складав, наприклад, менше ніж приблизно 0,5%.

Якщо бажано, з волокнистих матеріалів, які включають лігнін, лігнін можна видаляти. Також для полегшення руйнування матеріалів, які включають целюлозу, матеріал можна обробляти перед опроміненням нагріванням, хімічним реагентом (наприклад, мінеральною кислотою, основою або сильним окислювачем, таким як гіпохлорит натрію) і/або ферментом.

У деяких варіантах здійснення середній розмір отвору першого сита складає менше 0,79 мм (1/32 дюйма, 0,03125 дюйма), наприклад менше 0,51 мм (1/50 дюйма, 0,02000 дюйма), менше 0,40 мм (1/64 дюйма, 0,015625 дюйма), менше 0,23 мм (0,009 дюйма), менше 0,20 мм (1/128 дюйма, 0,0078125 дюйма), менше 0,18 мм (0,007 дюйма), менше 0,13 мм (0,005 дюйма) або навіть менше 0,10 мм (1/256 дюйма, 0,00390625 дюйма). Сито виготовляють переплетенням монокитки, що має відповідний діаметр для одержання бажаного розміру отвору. Наприклад, монокитки можуть бути виготовлені з металу, наприклад нержавіючої сталі. По мірі зменшення розмірів отворів, структурні вимоги для монокитки підвищуються. Наприклад, для розмірів отворів менше 0,40 мм, може бути переважним виготовлення сит з монокиток, виготовлених з матеріалу, відмінного від нержавіючої сталі, наприклад титану, сплавів титану, аморфних

металів, нікелю, вольфраму, родію, ренію, кераміки або скла. У деяких варіантах здійснення сито виготовляють з пластини, наприклад металевої пластини, що має отвори, наприклад, вирізані в пластині з використанням лазера. У деяких варіантах здійснення площа отворів в ситі складає менше 52%, наприклад менше 41%, менше 36%, менше 31%, менше 30%.

5 У деяких варіантах здійснення другий волокнистий матеріал дроблять і пропускають через перше сито або сито з відмінним розміром. У деяких варіантах здійснення другий волокнистий матеріал пропускають через друге сито, що має середній розмір отворів, який дорівнює або менше ніж розмір отворів першого сита.

10 Посилаючись на ФІГ. 4, третій волокнистий матеріал 220 можна одержувати з другого волокнистого матеріалу 216 дробленням другого волокнистого матеріалу 216 і пропусканням одержаного матеріалу через друге сито 222, що має середній розмір отворів, менший ніж у першого сита 214.

15 Як правило, волокна волокнистих матеріалів можуть мати відносно високе середнє співвідношення довжини і діаметра (наприклад, більше 20 до 1), навіть якщо їх піддавали дробленню більше одного разу. Крім того, волокна волокнистих матеріалів, описані в даному документі, можуть мати відносно вузький розподіл довжини і/або співвідношення довжини і діаметра.

20 Як використовують в даному описі, середню ширину волокон (наприклад, діаметр) визначають оптично, випадковим чином вибравши приблизно 5000 волокон. Середня довжина волокон являє собою кориговані довжини, зважені по довжині. Площа поверхні BET (Brunauer, Emmet і Teller) являє собою багатоточкову площу поверхні, і пористість являє собою величину, що визначається ртутною порометрією.

25 Середнє співвідношення довжини і діаметра другого волокнистого матеріалу 14 може складати, наприклад, більше ніж 5/1, більше ніж 8/1, наприклад більше ніж 10/1, більше ніж 15/1, більше ніж 20/1, більше ніж 25/1 або навіть більше ніж 50/1. Середня довжина другого волокнистого матеріалу 14 може складати, наприклад, приблизно від 0,5 до 2,5 мм, наприклад приблизно від 0,75 до 1,0 мм, і середня ширина (тобто діаметр) другого волокнистого матеріалу 14 може складати, наприклад, приблизно від 5 до 50 мкм, наприклад приблизно від 10 до 30 мкм.

30 У деяких варіантах здійснення стандартне відхилення довжини другого волокнистого матеріалу 14 складає менше 60% від середньої довжини другого волокнистого матеріалу 14, наприклад менше 50% від середньої довжини, менше 40% від середньої довжини, менше 25% від середньої довжини, менше 10% від середньої довжини, менше 5% від середньої довжини або навіть менше 1% від середньої довжини.

35 У деяких варіантах здійснення площа поверхні BET другого волокнистого матеріалу перевищує 0,1 м²/г, наприклад перевищує 0,25 м²/г, перевищує 0,5 м²/г, перевищує 1,0 м²/г, перевищує 1,5 м²/г, перевищує 1,75 м²/г, перевищує 5,0 м²/г, перевищує 10 м²/г, перевищує 25 м²/г, перевищує 35 м²/г, перевищує 50 м²/г, перевищує 60 м²/г, перевищує 75 м²/г, перевищує 100 м²/г, перевищує 150 м²/г, перевищує 200 м²/г або навіть перевищує 250 м²/г. Пористість 40 другого волокнистого матеріалу 14 може, наприклад, перевищувати 20%, перевищувати 25%, перевищувати 35%, перевищувати 50%, перевищувати 60%, перевищувати 70%, наприклад перевищувати 80%, перевищувати 85%, перевищувати 90%, перевищувати 92%, перевищувати 94%, перевищувати 95%, перевищувати 97,5%, перевищувати 99% або навіть перевищувати 99,5%.

45 У деяких варіантах здійснення співвідношення середнього відношення довжини і діаметра першого волокнистого матеріалу і середнього відношення довжини і діаметра другого волокнистого матеріалу складає, наприклад, менше 1,5, наприклад менше 1,4, менше 1,25, менше 1,1, менше 1,075, менше 1,05, менше 1,025 або навіть по суті дорівнює 1.

50 У конкретних варіантах здійснення другий волокнистий матеріал знов дроблять і одержаний волокнистий матеріал пропускають через друге сито, що має середній розмір отворів, менший ніж у першого сита, з одержанням третього волокнистого матеріалу. У таких випадках співвідношення середнього відношення довжини до діаметра другого волокнистого матеріалу і середнього відношення довжини до діаметра третього волокнистого матеріалу може складати, наприклад, менше 1,5, наприклад менше 1,4, менше 1,25 або навіть менше 1,1.

55 У деяких варіантах здійснення третій волокнистий матеріал пропускають через третє сито з одержанням четвертого волокнистого матеріалу. Четвертий волокнистий матеріал можна, наприклад, пропускати через четверте сито з одержанням п'ятого матеріалу. Аналогічні процеси просіювання можна повторювати стільки разів, скільки бажано, для одержання бажаного волокнистого матеріалу, що має бажані властивості.

60 Ущільнення

Як використовують в даному описі, ущільнення стосується збільшення об'ємної густини матеріалу. Ущільнені матеріали можна переробляти, або будь-які перероблені матеріали можна ущільнювати будь-яким з описаних в даному документі способів.

Матеріал, наприклад волокнистий матеріал, що має низьку об'ємну густину, можна ущільнювати до продукту, що має більш високу об'ємну густину. Наприклад, композицію матеріалу, що має об'ємну густину $0,05 \text{ г/см}^3$, можна ущільнювати ізолуванням волокнистого матеріалу у відносно газонепроникній структурі, наприклад мішку, виготовленому з поліетилену, або мішку, виготовленому з шарів поліетилену, що чергуються, і нейлону, з подальшим видаленням зі структури газу, що в ній міститься, наприклад повітря. Після видалення повітря зі структури волокнистий матеріал може мати, наприклад, об'ємну густину більше $0,3 \text{ г/см}^3$, наприклад $0,5, 0,6, 0,7 \text{ г/см}^3$ або більше, наприклад $0,85 \text{ г/см}^3$. Після ущільнення продукт можна попередньо обробляти будь-яким зі способів, описаних в даному документі, наприклад опроміненням, наприклад гамма-випромінюванням. Це може бути переважним, коли бажано транспортувати матеріал в інше місце, наприклад на віддалене виробниче підприємство, де композиція волокнистого матеріалу може бути додана в розчин, наприклад, для одержання етанолу. Після проколювання по суті газонепроникної структури, ущільнений волокнистий матеріал може повернутися практично до його первинної об'ємної густини, наприклад щонайменше 60% від його первинної об'ємної густини, наприклад 70, 80, 85% або більше, наприклад 95% від його первинної об'ємної густини. Для зменшення статичної електрики у волокнистому матеріалі, в матеріал можна додавати засіб, що знімає статичні заряди.

У деяких варіантах здійснення структура, наприклад переносник, такий як мішок, виготовлена з матеріалу, який розчиняється в рідині, такий як вода. Наприклад, структура може бути виготовлена з полівінілового спирту, так що вона розчиняється при контакті з водним розчином. Такі варіанти здійснення дозволяють додавати ущільнені структури прямо в розчини, які включають мікроорганізм, без первинного вивільнення вмісту структури, наприклад, розрізанням.

Посилаючись на ФІГ. 5, матеріал біомаси можна комбінувати з будь-якими бажаними добавками і зв'язуючим засобом, а потім ущільнювати із застосуванням тиску, наприклад, пропускаючи матеріал через певний зазор між притискними валиками із зустрічним обертанням або пропускаючи матеріал через прес для гранулювання. Під час застосування тиску необов'язково можна застосовувати нагрівання для полегшення ущільнення волокнистого матеріалу. Потім ущільнений матеріал можна опромінювати.

У деяких варіантах здійснення матеріал перед ущільненням має об'ємну густину менше $0,25 \text{ г/см}^3$, наприклад менше $0,20, 0,15, 0,10, 0,05 \text{ г/см}^3$ або менше, наприклад $0,025 \text{ г/см}^3$. Об'ємну густину визначають з використанням ASTM D1895B. У короткому викладі, спосіб включає заповнення мірного циліндра з відомим об'ємом зразком і визначення маси зразка. Об'ємну густину обчислюють діленням маси зразка в грамах на відомий об'єм циліндра в кубічних сантиметрах.

Переважні зв'язуючі речовини включають зв'язуючі речовини, які є розчинними у воді, набухають під дією води або які мають температуру переходу в склоподібний стан менше 25°C , при визначенні диференціальною скануючою калориметрією. Розчинні у воді зв'язуючі речовини мають розчинність у воді щонайменше приблизно 0,05 мас. %. Набухаючі у воді зв'язуючі речовини являють собою зв'язуючі речовини, об'єм яких зростає більше ніж на 0,5% під дією води.

У деяких варіантах здійснення зв'язуючі речовини, які є розчинними у воді або набухають при її впливі, включають функціональні групи, які здатні утворювати зв'язок, наприклад водневий зв'язок, з волокнами волокнистого матеріалу, наприклад целюлозного волокнистого матеріалу. Наприклад, функціональна група може являти собою групу карбонової кислоти, карбоксилатну групу, карбонільну групу, наприклад альдегіду або кетону, групу сульфонові кислоти, сульфонатну групу, групу фосфорної кислоти, фосфатну групу, амідну групу, аміногрупу, гідроксильну групу, наприклад спирту, і комбінації цих груп, наприклад групи карбонової кислоти і гідроксильної групи. Конкретні приклади мономерів включають гліцерин, гліоксаль, аскорбінову кислоту, сечовину, гліцин, пентаеритрит, моносахарид або дисахарид, лимонну кислоту і виннокам'яну кислоту. Придатні сахариди включають глюкозу, сахарозу, лактозу, рибозу, фруктозу, манозу, арабінозу і еритрозу. Приклади полімерів включають полігліколи, поліоксietилен, полікарбонові кислоти, поліаміди, поліаміни і полісульфонові кислоти, полісульфонати. Конкретні приклади полімерів включають поліпропіленгліколь (PPG), поліетиленгліколь (PEG), поліоксietилен, наприклад POLYOX®, співполімери оксиду етилену і оксиду пропілену, поліакрилову кислоту (PAA), поліакриламід, поліпептиди, поліетиленімін, полівінілпіридин, полі(натрій-4-стиролсульфонат) і полі(2-акриламідометил-1-

пропансульфонову кислоту).

У деяких варіантах здійснення зв'язуючий засіб включає полімер, який має температуру переходу в склоподібний стан менше 25°C. Приклади таких полімерів включають термопластичні еластomers (TPE). Приклади TPE включають поліефір-блок-аміди, такі як поліефір-блок-аміди, доступні під торговою назвою PEBAX®, поліефірні еластomers, такі як поліефірні еластomers, доступні під торговою назвою HYTREL®, і стирольні блок-співполімери, такі як блок-співполімери, доступні під торговою назвою KRATON®. Інші придатні полімери, що мають температуру переходу в склоподібний стан менше 25°C, включають співполімер етилену і вінілацетату (EVA), поліолефіни, наприклад поліетилен, поліпропілен, співполімери етилен-пропілен і співполімери етилену і альфа-олефінів, наприклад 1-октену, такі як співполімери, доступні під торговою назвою ENGAGE®. У деяких варіантах здійснення, наприклад, коли матеріал являє собою перетворений у волокнисту масу папір з багатошаровим покриттям, матеріал ущільнюють без додавання спеціального полімеру з низькою температурою переходу в склоподібний стан.

У конкретному варіанті здійснення зв'язуюча речовина являє собою лігнін, наприклад природний або синтетично модифікований лігнін.

Придатна кількість зв'язуючої речовини, що додається до матеріалу, обчислена з розрахунку на масу сухої речовини, складає, наприклад, від приблизно 0,01% до приблизно 50%, наприклад 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 5, 10% або більше, наприклад 25%, з розрахунку на загальну масу ущільненого матеріалу. Зв'язуючу речовину можна додавати до матеріалу як нерозбавлену чисту рідину, як рідину, в якій розчинена зв'язуюча речовина, як сухий порошок зв'язуючої речовини або як гранули зв'язуючої речовини.

Ущільнений волокнистий матеріал можна виготовляти в пресі для гранулювання. Посилаючись на ФІГ. 6, прес для гранулювання 300 має лійку 301 для утримання неущільненого матеріалу 310, який включає вуглеводовмісні матеріали, такі як целюлоза. Контейнер сполучений зі шнеком 312, який приводиться в рух двигуном із змінною швидкістю 314, так щоб неущільнений матеріал міг транспортуватися в пристрій для перемішування 320, в якому неущільнений матеріал перемішується лопатями 322, які обертаються за допомогою двигуна 330 пристрою для перемішування. Інші інгредієнти, наприклад будь-які добавки і/або наповнювачі, описані в даному документі, можна додавати через вхідний канал 332. Якщо бажано, під час знаходження волокнистого матеріалу в пристрої для перемішування можна додавати нагрівання. Після перемішування матеріал виводиться з пристрою для перемішування через рукав 340 до іншого шнека 342. Рукав, контрольований привідний механізмом 344, дозволяє безперешкодне проходження матеріалу з пристрою для перемішування до шнека. Шнек обертається під дією двигуна 346 і контролює подачу волокнистого матеріалу у вузол матриці з роликками 350. Конкретно, матеріал подається в порожнисту циліндричну матрицю 352, яка обертається навколо горизонтальної осі і яка має радіальні отвори 250. Матриця 352 обертається навколо осі під дією двигуна 360, який включає прилад для вимірювання потужності, що вказує загальну енергію, споживану двигуном. Ущільнений матеріал 370, наприклад, в формі гранул, падає з жолоба 372 і збирається і переробляється, наприклад, опроміненням.

Зручно, щоб після ущільнення матеріал мав форму гранул або стружки, що приймають різну форму. Потім гранули можна опромінювати. У деяких варіантах здійснення гранули або стружка мають циліндричну форму, наприклад, маючи максимальний поперечний розміром, наприклад, 1 мм або більше, наприклад 2, 3, 5, 8, 10, 15 мм або більше, наприклад 25 мм. Інші зручні форми включають гранули або стружку, які мають пластинчасту форму, наприклад, маючи товщину 1 мм або більше, наприклад 2, 3, 5, 8, 10 мм або більше, наприклад 25 мм; ширину, наприклад, 5 мм або більше, наприклад 10, 15, 25, 30 мм або більше, наприклад 50 мм; і довжину 5 мм або більше, наприклад 10, 15, 25, 30 мм або більше, наприклад 50 мм.

Далі, посилаючись на ФІГ. 7A-7D, гранули можна виготовляти так, щоб вони мали всередині порожнину. Як показано, порожнина може бути розташована, головним чином, на одній лінії з центром гранули (ФІГ. 7B) або вона може бути зміщена від центра гранули (ФІГ. 7C). Виготовлення гранули, порожнистої всередині, може підвищити швидкість розчинення в рідині після опромінення.

Далі, посилаючись на ФІГ. 7D, гранула може мати, наприклад, поперечну форму, яка є багатодольною, наприклад тридольною, як показано, або чотиридольною, п'ятидольною, шестидольною або десятидольною. Виготовлення гранул з такою поперечною формою також може підвищити швидкість розчинення в розчині після опромінення.

Альтернативно ущільнений матеріал може мати будь-яку іншу бажану форму, наприклад ущільнений матеріал може мати форму пластини, циліндра або брикету.

Приклади ущільнення

У одному прикладі як сировину можна використовувати картонні коробки для соку об'ємом півгалона (1,9 л), виготовлені з білого крафт-картону, що має об'ємну густину 20 фунт/фут³ (0,32 г/см³). Картон можна складати до плоского стану, а потім подавати в пристрій для подрібнення для одержання схожого на конфеті матеріалу, що має ширину від 0,1 дюйма (0,25) до 0,5 дюйма (1,27 см), довжину від 0,25 дюйма (0,63 см) до 1 дюйма (2,54 см) і товщину, еквівалентну товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма (0,19 см)). Схожий на конфеті матеріал можна подавати в різальний пристрій з обертовим ножом, який дробить схожі на конфеті фрагменти, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал.

У деяких випадках декілька систем пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть бути розташовані з послідовною продукцією. У одному варіанті здійснення дві системи пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть бути розташовані послідовно, де продукт першого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал у другий пристрій для подрібнення. У іншому варіанті здійснення три системи пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть бути розташовані послідовно, де продукт першого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал у другий пристрій для подрібнення і продукт другого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал в третій пристрій для подрібнення. Очікується, що декілька проходжень через системи пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть зменшити розмір частинок і збільшити загальну площу поверхні в потоці вихідних матеріалів.

У іншому прикладі волокнистий матеріал, одержаний подрібненням і дробленням картонних коробок для соку, можна обробляти для збільшення його об'ємної густини. У деяких випадках, волокнистий матеріал можна оббризкувати водою або розбавленим маточним розчином POLYOXTM WSR N10 (поліоксietилен), приготованим у воді. Потім змочений волокнистий матеріал можна переробляти в пресі для гранулювання, діючому при кімнатній температурі. Прес для гранулювання може збільшувати об'ємну густину потоку вихідного матеріалу більше ніж на один порядок.

ОБРОБКА

Попередньо оброблену біомасу можна обробляти для застосування в основних процесах продукції, наприклад, шляхом зменшення середньої молекулярної маси, кристалічності і/або підвищення площі поверхні і/або пористості біомаси. У деяких варіантах здійснення біомасу можна обробляти для зниження неподатливості біомаси. Процеси обробки можуть включати щонайменше один (наприклад, один, два, три, чотири або п'ять) з опромінення, обробки ультразвуком, окислення, піролізу і парового вибуху.

Неподатливість являє собою термін, використовуваний в даній галузі, як використовують в даному описі, який в широкому значенні стосується протидії матеріалу біомаси доступу деградуєючих полісахариди агентів (наприклад, мікроорганізмів і/або ферментів (наприклад, мікробних ферментів)) до полісахаридів, що містяться в біомасі (див., наприклад, Himmel et al., National Renewable Energy Laboratory (NREL) Technical Report NREL/TP-510-37902, August, 2005 і National Renewable Energy Laboratory (NREL) Technical Report NREL/BR-510-40742, March, 2007). Наприклад, доступність полісахаридів (наприклад, целюлози і геміцелюлози) в першому матеріалі біомаси з першим рівнем неподатливості є більш низькою, ніж доступність полісахаридів (наприклад, целюлози і геміцелюлози) в тому ж лігноцелюлозному матеріалі після обробки для зниження рівня неподатливості матеріалу. Іншими словами, рівень полісахаридів, доступних деградуєючим полісахариди агентам, є більш високим після обробки для зменшення неподатливості.

Оцінка рівнів неподатливості лігноцелюлозної біомаси

Рівень неподатливості лігноцелюлозного матеріалу можна оцінювати з використанням ряду відомих в даній галузі способів. Приклади таких способів включають, але не обмежуються ними, способи характеристики поверхні, ферментативні способи і функціональні способи.

Ілюстративні способи характеристики поверхні, які можна використовувати для оцінки рівня неподатливості лігноцелюлозних матеріалів, відомі в даній галузі (для огляду див. Himmel et al., National Renewable Energy Laboratory (NREL) Technical Report NREL/TP-510-37902, August, 2005 і Ding et al., Microscopy and Microanalysis, 14:1494-1495, 2004). Наприклад, рівень неподатливості лігноцелюлозних матеріалів можна оцінювати з використанням мікроскопічних і/або спектроскопічних способів аналізу поверхні (наприклад, з використанням одного або декількох способів аналізу поверхні, описаних нижче) для ідентифікації, оцінки і/або кількісного визначення змін (наприклад, структурних змін) в лігноцелюлозних матеріалах, які вказують на зниження неподатливості матеріалу. Ілюстративні зміни, які можна використовувати як ознаки зниження неподатливості лігноцелюлозних матеріалів, включають зовнішній вигляд ямок або

пор, і/або поверхні розгорнутих мікрофібрил. Див., наприклад, Himmel et al., National Renewable Energy Laboratory (NREL) Technical Report NREL/TP-510-37902, August, 2005 і Ding et al., Microscopy and Microanalysis, 14:1494-1495, 2004, де описані наступні способи:

(1) Скануючу електронну мікроскопію (SEM) можна використовувати для візуалізації морфології поверхні біологічних і небіологічних матеріалів в широкому діапазоні збільшень (збільшення до 20000X) і з високою глибиною поля (див., наприклад, Gomez et al., Biotechnology for Biofuels, 1, October 23, 2008; Sivan et al., Appl. Microbiol. Biotechnol., 72:346-352, 2006). Як правило, біологічні зразки, такі як зразки лігноцелюлозної біомаси, перед аналізом покривають тонким шаром електроннощільного матеріалу, такого як вуглець або атомізоване золото. Наприклад, зразки можна поміщати в муфти SEM і покривати золотом/паладієм. Потім ці поміщені зразки можна спостерігати з використанням відомих способів і пристроїв, наприклад JEOL JSM 6940LV SEM (Jeol Ltd., Tokyo, Japan), при прискорюючому напруженні 5 кВ.

(2) Пізніше були розроблені способи для аналізу зразків, що містять природну вологу - способ, названий SEM в режимі природного середовища (ESEM), наприклад, з використанням Quanta FEG 400 ESEM (FEI Company). Застосування ESEM в аналізі клітин дріжджів описане Ren et al., Investigation of the morphology, viability and mechanical properties of yeast cells in environmental SEM, Scanning, published online August 5, 2008). Такі способи в режимі природного середовища можна використовувати для аналізу лігноцелюлозної біомаси, що містить вологу, без застосування електроннощільних покриттів.

(3) Також можна використовувати атомно-силову мікроскопію (AFM), наприклад, з використанням DI-Veeco MultiMode PicoForce system (див., наприклад, Stieg et al., Rev. Sci. Instrum., 79:103701, 2008). AFM ефективно дозволяє аналізувати топографію поверхні при дуже високому збільшенні, одночасно також дозволяючи аналіз сил притягання і відштовхування між вершиною скануючого зонда і поверхнею зразка, таким чином, забезпечуючи зображення висоти і фазове зображення. AFM в зростаючій мірі використовують для аналізу біологічних зразків внаслідок її високого атомного рівня розрізнення і її простоти застосування (зразки не вимагають тривалої підготовки). Крім того, AFM можна використовувати для спостереження за сухими і гідратованими поверхнями безпосередньо з використанням простукувального зонда.

(4) Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), наприклад, з використанням FEI Tecnaі F20, дозволяє визначення внутрішніх структур біологічних і небіологічних матеріалів аж до збільшення щонайменше 350000X. Як правило, визначення внутрішніх структур може бути полегшене з використанням тінювих способів зображення або забарвлення висококонтрастними сполуками. Також можна проводити композиційний аналіз матеріалів шляхом моніторингу вторинних рентгенівських променів, що утворюються при взаємодії електрон-зразок, з використанням енергодисперсного рентгенівського мікроаналізу. Способи на основі ТЕМ для аналізу рівня неподатливості лігноцелюлозного матеріалу описані в даній галузі (див., наприклад, Rhoads et al., Can. J. Microbiol., 41:592-600, 1995).

(5) Оптична мікроскопія ближнього поля (NFSOM) з використанням, наприклад, DI-Aurora-3 NSOM (Nikon), дозволяє спостереження поверхонь за допомогою світлового мікроскопа з довгою глибиною поля, який адаптований для проведення вторинного спектрофотометричного аналізу, такого як UV/VIS, флуоресцентний аналіз і аналіз за допомогою лазера Рамана. У деяких варіантах здійснення NFSOM можна проводити з використанням інвертаційного мікроскопа Olympus 1X71, обладнаного камерою CCD з високим розрізненням DP70, для проведення мікроскопії окремих молекул.

(6) Конфокальну мікроскопію (CFM) і конфокальну скануючу лазерну мікроскопію (CSLM) (див., наприклад, National Renewable Energy Laboratory (NREL) Technical Report NREL/BR-510-40742, March, 2007) можна використовувати для одержання оптичних зрізів, які можна використовувати для побудови тривимірного зображення поверхні і внутрішніх структур. Як правило, CFM і CSLM проводять в поєднанні зі способами мічення, наприклад, флуоресцентними барвниками (див., наприклад, Sole et al., Microb. Ecol., Published online on November 4, 2008).

У деяких варіантах здійснення рівень неподатливості лігноцелюлозного матеріалу можна оцінювати з використанням одного або декількох способів, відомих в даній галузі, наприклад способів, описаних в цьому документі. Потім той же зразок або його частину можна оцінювати після обробки для виявлення зміни (наприклад, структурної зміни) неподатливості. У деяких варіантах здійснення поява або спостереження ямок або пор, і/або поверхневе розгортання мікрофібрил в першому лігноцелюлозному матеріалі з першим рівнем неподатливості або на ньому є меншим, ніж поява або спостереження ямок або пор, і/або розгортання поверхні мікрофібрил в зразку після обробки для зменшення рівня неподатливості матеріалу.

Альтернативно або додатково, зміну (наприклад, зниження) рівня неподатливості

лігноцелюлозного матеріалу можна аналізувати з використанням ферментативних способів. Наприклад, лігноцелюлозний матеріал можна інкубувати в присутності однієї або декількох целюлаз, наприклад, до або після обробки з використанням способів, описаних в цьому документі. У деяких варіантах здійснення збільшення руйнування целюлози целюлазою вказує на зміну рівня неподатливості матеріалу, наприклад зниження неподатливості матеріалу. У деяких варіантах здійснення підвищення руйнування целюлози целюлазою приводить до збільшення кількості моносахаридів і/або дисахаридів в зразку.

У деяких варіантах здійснення кількість (наприклад, концентрація) моносахаридів і/або дисахаридів внаслідок активності ферменту (наприклад, целюлази) в зразку, що містить перший лігноцелюлозний матеріал з першим рівнем неподатливості, є більш низьким, ніж кількість (наприклад, концентрація) моносахаридів і/або дисахаридів внаслідок активності ферменту (наприклад, целюлази) в тому ж зразку після обробки для зниження рівня неподатливості матеріалу.

Альтернативно або додатково, зміну (наприклад, зниження) рівня неподатливості лігноцелюлозного матеріалу можна аналізувати з використанням функціональних способів. Наприклад, лігноцелюлозний матеріал можна культивувати в присутності ферментуючого цукри мікроорганізму, наприклад, з використанням способів культивування, описаних в даному документі, до і після обробки з використанням способів, описаних в цьому документі. У деяких варіантах здійснення підвищення рівня одного або декількох продуктів, продукованих мікроорганізмом, вказує на зміну рівня неподатливості матеріалу, наприклад на зниження неподатливості матеріалу.

У деяких варіантах здійснення швидкість росту мікроорганізму і/або продукування продукту мікроорганізмом в зразку, що містить перший лігноцелюлозний матеріал з першим рівнем неподатливості, є більш низькою, ніж швидкість росту мікроорганізму і/або утворення продукту мікроорганізмом в тому ж зразку після зниження рівня неподатливості матеріалу.

У деяких варіантах здійснення зміну рівня неподатливості матеріалу можна виражати як (1) співвідношення (наприклад, показник рівня неподатливості матеріалу до обробки відносно рівня неподатливості матеріалу після обробки); (2) процентну зміну (наприклад, зниження) рівня неподатливості матеріалу; (3) процентну зміну (наприклад, зниження) рівня полісахариду, доступного деградуєму полісахарид агенту (наприклад, ферменту) після обробки, в порівнянні з рівнем до обробки, на одиницю маси вихідного матеріалу біомаси; або (4) процентну зміну (наприклад, підвищення) розчинності матеріалу в конкретному розчиннику.

У деяких випадках другий матеріал містить целюлозу, яка має кристалічність (T_{C2}), яка є більш низькою, ніж кристалічність (T_{C1}) целюлози першого матеріалу. Наприклад, (T_{C2}) може бути більш низькою ніж (T_{C1}) більше ніж приблизно на 10%, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40% або навіть більше ніж приблизно на 50%.

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед опроміненням) складає 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 складає від приблизно 10% до приблизно 50%, наприклад від приблизно 15% до приблизно 45% або від приблизно 20% до приблизно 40%. Однак, в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного опромінення, індекс кристалічності може складати менше ніж 5%. У деяких варіантах здійснення матеріал після опромінення є по суті аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед опроміненням) складає від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після опромінення складає від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак, в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного опромінення, середньочислова молекулярна маса може складати менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окислення (T_{O2}), що перевищує рівень окислення (T_{O1}) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може сприяти його здатності до диспергування, набухання і/або розчинення, далі посилюючи схильність матеріалів до хімічного, ферментативного або біологічного впливу. У деяких варіантах здійснення для підвищення рівня окислення другого матеріалу відносно першого матеріалу, опромінення проводять в окислювальній атмосфері, наприклад в атмосфері повітря або кисню, одержуючи другий матеріал, який є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більшу кількість гідроксильних груп, альдегідних груп, груп кетонів, груп складних ефірів або груп карбонових кислот, які можуть

підвищувати його гідрофільність.

Комбінована обробка

У деяких варіантах здійснення біомасу можна обробляти з використанням щонайменше одного (наприклад, двох, трьох, чотирьох або п'яти) зі способів обробки, описаних в даному документі, таких як два або більше з радіаційного опромінення, обробки ультразвуком, окислення, піролізу і парового вибуху, або з попередньою, проміжною або подальшою підготовкою біомаси, як описано в даному документі, або без неї. Способи обробки можна застосовувати до біомаси, наприклад целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу, в будь-якому порядку, багато разів (наприклад, два або більше застосувань способу обробки) або одночасно. У інших варіантах здійснення матеріали, які включають вуглевод, підготовляють застосуванням трьох, чотирьох або більше будь-яких зі способів, описаних в даному документі (в будь-якому порядку або одночасно). Наприклад, вуглевод можна одержувати, застосовуючи до целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу радіаційне опромінення, обробку ультразвуком, окислення, піроліз і, необов'язково, паровий вибух (в будь-якому порядку або одночасно). Потім одержаний вуглеводмісний матеріал можна конвертувати за допомогою одного або декількох мікроорганізмів, таких як бактерії (наприклад, грампозитивні бактерії, грамнегативні бактерії і екстремофіли), дріжджі або суміші дріжджів і бактерій, в ряд бажаних продуктів, як описано в даному документі. Комплексні способи можуть забезпечити матеріали, які можуть більш легко утилізуватися різними мікроорганізмами внаслідок їх більш низької молекулярної маси, більш низької кристалічності і/або підвищеної розчинності. Комплексні способи можуть забезпечити синергію і можуть знизити загальні необхідні витрати енергії, в порівнянні з будь-яким окремим способом.

Наприклад, в деяких варіантах здійснення може бути надана сировина біомаси, яка включає вуглевод, що продукований способом, який включає опромінення і обробку ультразвуком (в будь-якому порядку або одночасно) матеріалу біомаси, способом, який включає опромінення і окислення (в будь-якому порядку або одночасно) матеріалу біомаси, способом, який включає опромінення і піроліз (в будь-якому порядку або одночасно) матеріалу біомаси, способом обробки, який включає опромінення і піроліз (в будь-якому порядку або одночасно) матеріалу біомаси, або способом, який включає опромінення і паровий вибух (в будь-якому порядку або одночасно) матеріалу біомаси. Потім надану сировину біомаси можна вводити в контакт з мікроорганізмом, здатним конвертувати щонайменше частину, наприклад щонайменше приблизно 1 мас. %, біомаси в продукт.

У деяких варіантах здійснення спосіб не включає гідроліз біомаси, наприклад, кислотою, основою і/або ферментом, наприклад мінеральною кислотою, такою як хлористоводнева або сірчана кислота.

Якщо бажано, частина біомаси може включати гідролізований матеріал, або біомаса може не включати його. Наприклад, в деяких варіантах здійснення щонайменше приблизно сімдесят процентів по масі біомаси являє собою негідролізований матеріал, наприклад щонайменше 95 мас. % сировини являє собою негідролізований матеріал. У деяких варіантах здійснення по суті вся біомаса являє собою негідролізований матеріал. У деяких варіантах здійснення 100% біомаси являє собою негідролізований матеріал.

Будь-яка сировина або будь-який реактор або ферментер, завантажений сировиною, може включати буфер, такий як бікарбонат натрію, хлорид амонію або Tris; електроліт, такий як хлорид калію, хлорид натрію або хлорид кальцію; фактор росту, такий як біотин, і/або пару основ, таких як урацил або його еквівалент; поверхнево-активну речовину, таку як Tweeno або поліетиленгліколь; мінерал, такий як кальцій, хром, мідь, йод, залізо, селен або цинк; або хелатуючий агент, такий як етилендіамін, етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТО) (або її форма солі, наприклад ЕДТО натрію або калію) або димеркапрол.

Коли використовують радіаційне опромінення, його можна застосовувати до будь-якого зразка, який є сухим або вологим, або навіть диспергованим в рідині, такий як вода. Наприклад, опромінення можна проводити на матеріалі біомаси, в якому менше ніж приблизно 25 мас. % матеріалу біомаси має поверхню, змочену рідиною, такою як вода. У деяких варіантах здійснення опромінення проводять на матеріалі біомаси, в якому матеріал біомаси по суті не змочений рідиною, такою як вода.

У деяких варіантах здійснення будь-яку переробку, описану в даному документі, проводять на матеріалі біомаси, що залишається сухим в одержаному вигляді або після висушування матеріалу, наприклад з використанням нагрівання і/або зниженого тиску. Наприклад, в деяких варіантах здійснення матеріал біомаси має менше ніж приблизно п'ять процентів по масі утримуваної води, виміряної при 25°C і при відносній вологості п'ятдесят процентів.

Якщо бажано, в будь-якому способі, описаному в даному документі, можна використовувати

засіб, що викликає набухання, як визначено в даному описі. У деяких варіантах здійснення, коли целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал переробляють з використанням радіаційного опромінення, менше ніж приблизно 25 мас. % матеріалу біомаси знаходиться в набухломому стані, де набухлий стан характеризується як наявність об'єму, який більше ніж на 2,5% перевищує об'єм в ненабухломому стані, наприклад більше ніж на 5,0, 7,5, 10 або 15% перевищує об'єм в ненабухломому стані. У деяких варіантах здійснення, коли до матеріалу біомаси застосовують радіаційне опромінення, матеріал біомаси по суті не знаходиться в набухломому стані.

У конкретних варіантах здійснення, коли використовують радіаційне опромінення, матеріал біомаси включає засіб, що викликає набухання, і набухлий матеріал біомаси одержує дозу менше ніж приблизно 10 Мрад.

Коли в будь-якому способі використовують радіаційне опромінення, його можна застосовувати при одночасному впливі на біомасу повітря, збагаченого киснем повітря або навіть кисню, або в атмосфері інертного газу, такого як азот, аргон або гелій. Коли є бажаним максимальне окислення, використовують окислювальне середовище, таке як повітря або кисень.

Коли використовують радіаційне опромінення, його можна застосовувати до біомаси, такої як целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, під тиском більше ніж приблизно 2,5 атмосфери (253 кПа), наприклад більше ніж 5 (506 кПа), 10 (1012 кПа), 15 (1518 кПа), 20 (2036 кПа) або навіть більше ніж приблизно 50 атмосфер (5060 кПа). Опромінення може підвищувати розчинність, здатність до набухання або здатність до диспергування біомаси в розчиннику.

У конкретних варіантах здійснення спосіб включає опромінення і обробку ультразвуком, і опромінення передує обробці ультразвуком. У інших конкретних варіантах здійснення обробка ультразвуком передує опроміненню, або опромінення і обробку ультразвуком проводять по суті одночасно.

У деяких варіантах здійснення спосіб включає опромінення і обробку ультразвуком (в будь-якому порядку або одночасно) і, крім того, включає окислення, піроліз або паровий вибух.

Коли спосіб включає радіаційне опромінення, опромінення можна проводити з використанням іонізуючої радіації, такої як гамма-промені, пучок електронів або ультрафіолетове С-випромінювання, що має довжину хвилі від приблизно 100 нм до приблизно 280 нм, пучок частинок, такий як пучок електронів, повільні нейтрони або альфа-частинки. У деяких варіантах здійснення опромінення включає два або більше джерел випромінювання, такі як гамма-промені і пучок електронів, які можна застосовувати в будь-якому порядку або одночасно.

У конкретних варіантах здійснення обробку ультразвуком можна проводити з частотою від приблизно 15 кГц до приблизно 25 кГц, наприклад від приблизно 18 до 22 кГц, з використанням рупора потужністю 1 кВт або більше, наприклад рупора потужністю 2, 3, 4, 5 кВт або навіть 10 кВт.

У деяких варіантах здійснення біомаса має першу середньочислову молекулярну масу, і одержаний вуглевод включає другу целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу, більш низьку, ніж перша середньочислова молекулярна маса. Наприклад, друга середньочислова молекулярна маса є більш низькою, ніж перша середньочислова молекулярна маса більше ніж приблизно на двадцять п'ять процентів, наприклад зниження становить 2×, 3×, 5×, 7×, 10×, 25× або навіть 100×.

У деяких варіантах здійснення перша целюлоза має першу кристалічність, а друга целюлоза має другу кристалічність, більш низьку ніж перша кристалічність, наприклад більше ніж приблизно на два, три, п'ять, десять, п'ятнадцять або двадцять п'ять процентів більш низьку кристалічність.

У деяких варіантах здійснення перша целюлоза має перший рівень окислення, а друга целюлоза має другий рівень окислення, більш високий ніж перший рівень окислення, наприклад більш високий на два, три, чотири, п'ять, десять або навіть двадцять п'ять процентів.

У деяких варіантах здійснення перша біомаса має перший рівень неподатливості, і кінцева біомаса має другий рівень неподатливості, більш низький, ніж перший рівень.

Обробка радіаційним випромінюванням

Для переробки біомаси з широкої множини різних джерел можна використовувати одну або декілька послідовностей переробки з метою екстракції з сировини корисних речовин і з метою одержання часткове деградованого органічного матеріалу, який виконує функцію вхідного потоку при подальших стадіях і/або послідовностях переробки. Опромінення може знижувати неподатливість, молекулярну масу і/або кристалічність сировини.

У деяких варіантах здійснення для опромінення матеріалів використовують енергію,

накопичену в матеріалі, яка вивільняє електрон з його атомної орбіталі. Радіаційне опромінення можна здійснювати за допомогою 1) важких заряджених частинок, таких як альфа-частинки або протони, 2) електронів, утворених, наприклад, при бета-розпаді або в прискорювачах електронних пучків, або 3) електромагнітного радіаційного випромінювання, наприклад гамма-променів, рентгенівських променів або ультрафіолетових променів. У одному підході, для опромінення сировини можна використовувати радіаційне випромінювання, що генерується радіоактивними речовинами. У деяких варіантах здійснення можна використовувати будь-яку комбінацію з (1)-(3) в будь-якому порядку або одночасно. У іншому підході, для опромінення сировини можна використовувати електромагнітне випромінювання (наприклад, генероване з використанням джерел електронних пучків). Застосовувані дози залежать від бажаного ефекту і конкретної сировини. Наприклад, високі дози радіаційного опромінення можуть руйнувати хімічні зв'язки в компонентах сировини, а низькі дози радіаційного опромінення можуть підвищити утворення хімічних зв'язків (наприклад, поперечне зшивання) в компонентах сировини. У деяких випадках, коли є бажаним розділення ланцюгів і/або є бажаною функціоналізація ланцюгів полімерів, можна використовувати частинки важче електронів, такі як протони, група ядер гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. Коли є бажаним розділення ланцюгів з розмиканням циклу, для посиленого розмикання циклу можна використовувати позитивно заряджені частинки внаслідок їх властивостей кислот Льюїса.

Посилаючись на ФІГ. 8, в одному способі перший матеріал 2, який являє собою або включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (M_{N1}), опромінюють, наприклад обробкою іонізуючим випромінюванням (наприклад, у формі гамма-випромінювання, рентгенівського випромінювання, ультрафіолетового (УФ) світла від 100 до 280 нм, пучка електронів або інших заряджених частинок) з одержанням другого матеріалу 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (M_{N2}) нижче ніж перша середньочислова молекулярна маса. Другий матеріал (або перший і другий матеріал) можна змішувати з мікроорганізмом (наприклад, бактерією або дріжджами), який може утилізувати другий і/або перший матеріал, продукуючи продукт 5.

Оскільки другий матеріал 3 має целюлозу, що має знижену неподатливість, молекулярну масу відносно першого матеріалу, і, в деяких випадках, знижену кристалічність, другий матеріал, як правило, є більш дисперговним, набухаючим і/або розчинним в розчині, що містить мікроорганізм. Ці властивості роблять другий матеріал 3 більш схильним до хімічного, ферментативного і/або біологічного впливу (наприклад, мікроорганізму) відносно першого матеріалу 2, що може значною мірою підвищити швидкість продукції і/або рівень продукції бажаного продукту, наприклад етанолу. Радіаційне опромінення також може стерилізувати матеріали.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса (M_{N2}) є більш низькою, ніж перша середньочислова молекулярна маса (M_{N1}) більше ніж приблизно на 10%, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60% або навіть більше ніж приблизно на 75%.

Іонізуюче випромінювання

Кожна форма радіаційного випромінювання іонізує біомасу через конкретні взаємодії, що визначаються енергією радіаційного випромінювання. Важкі заряджені частинки в основному іонізують речовину через кулонівське розсіяння; більше того, ці взаємодії генерують енергетичні електрони, які можуть далі іонізувати речовину. Альфа-частинки ідентичні ядру атома гелію і утворюються шляхом альфа-розпаду різних радіоактивних ядер, таких як ізотопи вісмуту, полонію, астату, радону, францію, радію, декількох актиноїдів, таких як актиній, торій, уран, нептуній, кюрій, каліфорній, америцій і плутоній.

Коли використовують частинки, вони можуть бути нейтральними (незарядженими), позитивно зарядженими або негативно зарядженими. Коли вони є зарядженими, заряджені частинки можуть нести позитивний або негативний заряд, або декілька зарядів, наприклад один, два, три або навіть чотири або більше зарядів. У випадках, коли є бажаним розділення ланцюгів, можуть бути бажаними позитивно заряджені частинки, частково, внаслідок їх кислотного характеру. Коли використовують частинки, частинки можуть мати масу спочиваючого електрона або більшу масу, наприклад в 500, 1000, 1500 або 2000 або більше разів перевищуючу масу спочиваючого 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, використовувані для прискорення частинок, можуть бути DC-електростатичними, DC-електродинамічними, RF-лінійними, лінійними з магнітною індукцією або безперервними. Наприклад, циклотронні

прискорювачі доступні від IBA, Бельгія, такі як система Rhodotron®, а прискорювачі DC-типу доступні від RDI, на даний час IBA Industrial, такі як Dynamitron®. Іони і прискорювачі іонів розглянуті в Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy", Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, Iwata, Y. et al., "Alternating-Phase-Focused 1H-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators", Proceedings of EPAC 2006, Edinburgh, Scotland, i Leitner, C.M. et al., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus", Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria. Як правило, генератори містяться в сховищі, наприклад зі свинцю або бетону.

Електрони взаємодіють шляхом кулонівського розсіювання і гальмування радіаційного випромінювання, що викликається змінами швидкості електронів. Електрони можуть генеруватися радіоактивними ядрами, які піддаються бета-розпаду, такими як ізотопи йоду, цезію, технецію і іридію. Альтернативно як джерело електронів можна використовувати електронну гармату з використанням термоіонної емісії.

Електромагнітне радіаційне випромінювання впливає через три процеси: фотоелектричне поглинання, комптонівське розсіювання і утворення пар. Переважаючий вплив визначається енергією падаючого радіаційного випромінювання і атомного числа матеріалу. Сума взаємодій, що приводять до поглинання радіаційного випромінювання в целюлозному матеріалі, може бути виражена за допомогою масового коефіцієнта поглинання (див. "Ionization Radiation" в PCT/US2007/022719).

Електромагнітне випромінювання поділяють на гамма-промені, рентгенівські промені, ультрафіолетові промені, інфрачервоні промені, мікрохвилі або радіохвилі, залежно від довжини хвилі.

Наприклад, для опромінення матеріалів можна використовувати гамма-випромінювання. Посилаючись на ФІГ. 9 і 10 (збільшений вигляд області R), гамма-випромінювач 10 включає джерела гамма-випромінювання 408, наприклад таблетки ^{60}Co , робочий стіл 14 для утримання матеріалів, що підлягають опроміненню, і накопичувач 16, наприклад, виготовлений з множини залізних пластин, які всі знаходяться в камері з бетонним захистом (сховище) 20, яка включає вхід у вигляді лабіринту 22 позаду освинцьованих дверей 26. Накопичувач 16 включає множину каналів 30, наприклад шістнадцять або більше каналів, що дозволяють джерелам гамма-випромінювання проходити на своєму шляху через накопичувач поблизу робочого стола.

У процесі роботи зразок, що підлягає опроміненню, поміщають на робочий стіл. Опромінювач адаптований для того, щоб доставляти бажаний рівень дози і щоб з експериментальним блоком 31 було сполучено керуюче обладнання. Потім оператор покидає захисну камеру, проходячи через вхід у вигляді лабіринту і через освинцьовані двері. Оператор займає контрольну панель 32, інструктуючи комп'ютер 33 до приведення джерел радіаційного випромінювання 12 в робоче положення з використанням циліндра 36, приєднаного до гідравлічного насоса 40.

Гамма-випромінювання має перевагу значної глибини проникнення в різні матеріали зразка. Джерела гамма-променів включають радіоактивні ядра, такі як ізотопи кобальту, кальцію, технецію, хрому, галію, індію, йоду, заліза, криптону, самарію, селену, натрію, талію і ксенону.

Джерела рентгенівських променів включають зіткнення електронного пучка з металевими мішенями, такими як вольфрам або молибден, або сплави, або компактні джерела світла, такі як джерела світла, що комерційно виробляються Lyncean. Джерела ультрафіолетового випромінювання включають дейтерієві або кадмієві лампи. Джерела інфрачервоного радіаційного випромінювання включають керамічні лампи з вікном з сапфіра, цинку або селенідів. Джерела мікрохвиль включають клістри, джерела Slevin RF-типу або джерела атомних пучків, в яких використовується газоподібний водень, кисень або азот.

У способах, описаних в даному документі, можна використовувати різні інші пристрої для опромінення, включаючи польові іонізаційні джерела, електростатичні сепаратори іонів, польові іонізаційні генератори, джерела з термоіонною емісією, джерела іонів з надвисокочастотним розрядом, рециркуляційні або статичні прискорювачі, динамічні лінійні прискорювачі, прискорювачі Ван-де-Граафа і зігнені тандемні прискорювачі. Такі пристрої розкриті, наприклад, в попередній заявці США з серійним номером 61/073665, повний зміст якої включений в цей документ як посилання.

Електронні пучок

У деяких варіантах здійснення як джерело радіаційного випромінювання використовують пучок електронів. Пучок електронів має перевагу високих рівнів доз (наприклад, 1, 5 або навіть 10 Мрад за секунду), високої продуктивності, меншої захисної ізоляції і меншої кількості ізолюючого обладнання. Електрони також можуть бути більш ефективними відносно

забезпечення розділення ланцюгів. Крім того, електрони, що мають енергію 4-10 MeV, можуть мати глибину проникнення від 5 до 30 мм або більше, наприклад 40 мм.

Електронні пучки можна генерувати, наприклад, за допомогою електростатичних генераторів, каскадних генераторів, трансформаторних генераторів, низькоенергетичних прискорювачів зі скануючою системою, низькоенергетичних прискорювачів з лінійним катодом, лінійних прискорювачів і імпульсних прискорювачів. Електрони можуть бути придатні як джерело іонізуючого випромінювання, наприклад, для відносно тонких стосів матеріалів, наприклад менше ніж приблизно 0,5 дюйма (1,27 см), наприклад менше ніж 0,4 дюйма (1,02 см), 0,3 дюйма (0,76 см), 0,2 дюйма (0,51 см) або менше ніж 0,1 дюйма (0,25). У деяких варіантах здійснення енергія кожного електрона в електронному пучку складає від приблизно 0,3 MeV до приблизно 2,0 MeV (мегаелектронвольт), наприклад від приблизно 0,5 MeV до приблизно 1,5 MeV або від приблизно 0,7 MeV до приблизно 1,25 MeV.

На ФІГ. 11 представлена принципова технологічна схема 3000, яка включає різні стадії в послідовності попередньої обробки сировини пучком електронів. На першій стадії 3010 суха сировина подається з джерела вихідного матеріалу. Як розглянуто вище, суха сировина з джерела вихідного матеріалу може бути попередньо перероблена перед доставкою до пристроїв для опромінення пучком електронів. Наприклад, якщо сировина одержана з рослинних джерел, певні частини рослинного матеріалу можуть бути видалені перед збиранням рослинного матеріалу і/або перед доставкою рослинного матеріалу за допомогою пристрою для транспортування сировини. Альтернативно або додатково, як відображено на необов'язковій стадії 3020, сировину біомаси можна піддавати механічній переробці (наприклад, для зменшення середньої довжини волокон в сировині) перед доставкою до пристроїв для опромінення пучком електронів.

На стадії 3030 суха сировина переміщається в пристрій для транспортування сировини (наприклад, на конвеєрну стрічку) і розподіляється по поперечній довжині пристрою для транспортування сировини приблизно рівномірно по об'єму. Це можна здійснювати, наприклад, вручну або шляхом індукції локалізованого вібраційного руху в деякій точці пристрою для транспортування сировини перед переробкою шляхом опромінення пучком електронів.

У деяких варіантах здійснення змішувальна система подає хімічний реагент 3045 в сировину в необов'язковому процесі 3040, в якому утворюється суспензія. Об'єднання води з переробленою сировиною в стадії змішування 3040 приводить до водної суспензії сировини, яку можна транспортувати, наприклад, через систему труб, а не з використанням, наприклад, конвеєрної стрічки.

Наступна стадія 3050 являє собою цикл, який охоплює вплив на сировину (в сухій формі або у формі суспензії) опромінення пучком електронів з одного або декількох (наприклад, N) пристроїв для опромінення пучком електронів. Суспензія сировини переміщається через кожний з N "потоків" електронних пучків на стадії 3052. Рух через потоки або між ними може відбуватися з постійною швидкістю, або під час проходження крізь кожний потік може бути пауза, з подальшим швидким переміщенням до наступного потоку. На стадії 3053 невелика частина суспензії сировини піддається впливу кожного потоку протягом деякого заданого часу впливу.

Пристрої для опромінення пучком електронів можуть бути комерційно придбані від Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Бельгія, або Titan Corporation, Дієро, СА. Типова енергія електронів може становити 1, 2, 4,5, 7,5 або 10 MeV. Типова потужність пристрою для опромінення пучком електронів може становити 1, 5, 10, 20, 50, 100, 250 або 500 кВт. Ефективність деполімеризації суспензії сировини залежить від використовуваної енергії електронів і застосовуваної дози, в той час як час впливу залежить від потужності і дози. Типові дози можуть мати значення 1, 5, 10, 20, 50, 100 або 200 кГр.

При виборі оптимальних характеристик потужності пристрою для опромінення пучком електронів враховуються витрати на роботу, капітальні витрати, амортизаційні витрати і зона розміщення пристрою. При виборі оптимальних рівнів експозиційної дози опромінення пучком електронів враховуються витрата енергії і питання екології, безпеки і здоров'я (ESH). При виборі оптимальної енергії електронів враховують витрату енергії; в цьому випадку, більш низька енергія електронів може бути переважною з точки зору сприяння деполімеризації якої-небудь суспензії сировини (див., наприклад, Bouchard, et al., Cellulose (2006) 13:601-610).

Для забезпечення більш ефективного процесу деполімеризації, може бути переважним проведення опромінення електронним пучком з подвійним проходженням. Наприклад, пристрій для транспортування сировини може направляти сировину (в сухій формі або у формі суспензії) вниз і в зворотному напрямку відносно його первинного напрямку транспортування. Системи з подвійним проходженням можуть забезпечити переробку більш густих суспензій сировини і

можуть забезпечити більш однорідну деполімеризацію крізь товщину суспензії сировини.

Пристрій для опромінення пучком електронів може генерувати або фіксований промінь, або скануючий промінь. Переважним може бути скануючий промінь з великою довжиною розгортки сканування і високими швидкостями сканування, оскільки це може ефективно замінити велику ширину фіксованого променя. Крім того, доступна довжина розгортки 0,5, 1, 2 м або більше. Один з придатних пристроїв описаний в прикладі 22.

Після транспортування частини суспензії сировини через N пристроїв для опромінення пучком електронів, в деяких варіантах здійснення може бути необхідним, як на стадії 3060, механічне розділення рідких і твердих компонентів суспензії сировини. У цих варіантах здійснення з рідкої частини суспензії сировини відфільтровуються залишкові тверді частинки і їх повертають на стадію приготування суспензії 3040. Потім тверда частина суспензії сировини переміщується на наступну стадію переробки 3070 за допомогою пристрою для транспортування сировини. У інших варіантах здійснення для подальшої переробки сировина підтримується у формі суспензії.

Пучок важких іонних частинок

Для опромінення вуглеводів або матеріалів, які включають вуглеводи, наприклад целюлозних матеріалів, лігноцелюлозних матеріалів, крохмальних матеріалів або сумішей будь-яких з цих і інших матеріалів, описаних в даному документі, можна використовувати частинки важче електронів. Наприклад, можна використовувати протони, групу ядер гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. У деяких варіантах здійснення частинки важче електронів можуть індукувати більш високі рівні розділення ланцюгів. У деяких випадках позитивно заряджені частинки можуть індукувати більш високі рівні розділення ланцюгів, ніж негативно заряджені частинки, внаслідок їх кислотності.

Більш важкі пучки можна генерувати, наприклад, з використанням лінійних прискорювачів або циклотронів. У деяких варіантах здійснення енергія кожної частинки в пучку складає від приблизно 1,0 MeV/атомну одиницю 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.

Електромагнітне випромінювання

У варіантах здійснення, в яких опромінення проводять за допомогою електромагнітного випромінювання, електромагнітне випромінювання може мати енергію на фотон (в електронівольтах), наприклад, більше 10^2 eV, наприклад більше 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 eV або навіть більше 10^7 eV. У деяких варіантах здійснення електромагнітне випромінювання має енергію на фотон від 10^4 до 10^7 eV, наприклад від 10^5 до 10^6 eV. Електромагнітне випромінювання може мати частоту, наприклад, більше 1016 Гц, більше 10^{17} , 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} Гц або навіть більше 10^{21} Гц. У деяких варіантах здійснення електромагнітне випромінювання має частоту від 10^{18} до 10^{22} Гц, наприклад від 10^{19} до 10^{21} Гц.

Дози

У деяких варіантах здійснення опромінення (з будь-яким джерелом радіаційного випромінювання або комбінацією джерел) проводять доти, поки матеріал не одержує дозу щонайменше 0,25 Мрад, наприклад щонайменше 1,0 Мрад, щонайменше 2,5 Мрад, щонайменше 5,0 Мрад або щонайменше 10,0 Мрад. У деяких варіантах здійснення опромінення проводять доти, поки матеріал не одержує дозу щонайменше від 1,0 до 6,0 Мрад, наприклад від 1,5 до 4,0 Мрад.

У деяких варіантах здійснення опромінення проводять при рівні дози від 5,0 до 1500,0 кілорад/годину, наприклад від 10,0 до 750,0 кілорад/годину або від 50,0 до 350,0 кілорад/годину.

У деяких варіантах здійснення використовують два або більше джерел радіаційного випромінювання, таких як два або більше джерел іонізуючого випромінювання. Наприклад, зразки можна обробляти, в будь-якому порядку, пучком електронів, а потім гамма-випромінюванням і УФ-випромінюванням, що має довжину хвилі від приблизно 100 нм до приблизно 280 нм. У деяких варіантах здійснення зразки обробляють трьома джерелами іонізуючого випромінювання, такими як пучок електронів, гамма-випромінювання і енергетичне УФ-випромінювання.

Альтернативно, в іншому прикладі, волокнистий матеріал біомаси, який включає целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, опромінюють і, необов'язково, обробляють звуковою енергією, наприклад ультразвуком.

У одному прикладі застосування радіаційного випромінювання як обробки, як сировину використовують картонні коробки для соку об'ємом в півгалона (1,9 л), виготовлені з білого крафт-картону, що має об'ємну густину 20 фунт/фут³ (0,32 г/см³). Картон можна складати до

плоского стану, а потім подавати в послідовність з трьох систем пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення, розташованих послідовно, де продукт першого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал у другий пристрій для подрібнення і продукт другого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал в третій пристрій для подрібнення.

5 Одержаний волокнистий матеріал можна оббризкувати водою і переробляти за допомогою преса для гранулювання, працюючого при кімнатній температурі. Ущільнені гранули можна поміщати в скляну ампулу, з якої відкачують повітря при високому вакуумі, а потім знову заповнюють газоподібним аргонном. Ампулу запаюють в атмосфері аргону. Гранули в ампулі опромінюють гамма-випромінюванням протягом приблизно 3 годин при рівні дози приблизно 1

10 Мрад на годину з одержанням опроміненого матеріалу, в якому целюлоза має більш низьку молекулярну масу, ніж вихідний матеріал.

Гасіння і контрольована функціоналізація біомаси

Після обробки одним або декількома типами іонізуючого випромінювання, такими як фотонне випромінювання (наприклад, рентгенівські промені і гамма-промені), опромінення

15 пучком електронів або частинками важче електронів, які позитивно або негативно заряджені (наприклад, протони або іони вуглецю), будь-які з вуглеводородмісних матеріалів або сумішей, описаних в даному документі, стають іонізованими; тобто вони включають радикалів на рівнях, які піддаються детекції за допомогою спектрометра електронного парамагнітного резонансу. Сучасна межа детекції радикалів становить приблизно 10^{14} спінів при кімнатній температурі.

20 Після іонізації будь-який матеріал біомаси, який є іонізованим, можна гасити для зниження рівня радикалів в іонізованій біомасі, наприклад, так, щоб радикали більше не піддавалися детекції за допомогою спектрометра електронного парамагнітного резонансу. Наприклад, радикалів можна гасити, застосовуючи достатній тиск на біомасу і/або використовуючи текуче середовище, що контактує з іонізованою біомасою, таке як газ або рідина, що реагує (гасить) з радикалами.

25 Застосування газу або рідини щонайменше для сприяння гасінню радикалів можна використовувати для функціоналізації іонізованої біомаси бажаною кількістю і типом функціональних груп, таких як групи карбонових кислот, енольні групи, альдегідні групи, нітрогрупи, нітрільні групи, аміногрупи, алкіламіногрупи, алкільні групи, хлоралкільні групи або хлорфторалкільні групи. У деяких випадках таке гасіння може підвищити стабільність деяких з

30 іонізованих матеріалів біомаси. Наприклад, гасіння може підвищити стійкість біомаси до окислення. Функціоналізація шляхом гасіння також може підвищити розчинність будь-якої біомаси, описаної в даному описі, може підвищити її термічну стабільність, яка може підвищити утилізацію матеріалу різними мікроорганізмами. Наприклад, функціональні групи, які надаються матеріалу біомаси гасінням, можуть діяти як рецепторні ділянки для зв'язування

35 мікроорганізмами, наприклад для посилення гідролізу целюлози різними мікроорганізмами.

На ФІГ. 11А проілюстрована зміна молекулярної і/або надмолекулярної структури сировини біомаси шляхом попередньої обробки сировини біомаси іонізуючим випромінюванням, таким як електрони або іони з енергією, достатньою для іонізації сировини, для забезпечення першого

40 рівня радикалів. Як показано на ФІГ. 11А, якщо іонізована біомаса залишається в атмосфері, вона окислюється, наприклад, до такої міри, що утворюються групи карбонових кислот шляхом реакції з атмосферним киснем. У деяких випадках для деяких матеріалів таке окислення є бажаним, оскільки воно може сприяти подальшому зниженню молекулярної маси вуглеводородмісної біомаси, і окислювальні групи, наприклад групи карбонових кислот, в деяких випадках можуть бути корисними для розчинності і утилізації мікроорганізмом. Однак оскільки

45 радикали можуть "жити" протягом деякого часу після опромінення, наприклад більше 1 доби, 5 діб, 30 діб, 3 місяців, 6 місяців або навіть більше 1 року, властивості матеріалу можуть продовжувати змінюватися з перебігом часу, що в деяких випадках може бути небажаним. Детекція радикалів в опромінених зразках за допомогою спектроскопії електронного парамагнітного резонансу і час життя радикалів в таких зразках розглянуті в Bartolotta et al.,

50 Physics in Medicine and Biology, 46 (2001), 461-471 і Bartolotta et al., Radiation Protection Dosimetry, Vol. 84, Nos. 1-4, pp. 293-296 (1999). Як представлено на ФІГ. 11А, іонізовану біомасу можна гасити для функціоналізації і/або стабілізації іонізованої біомаси. У будь-який момент часу, наприклад, коли матеріал є "живим" (все ще має суттєву кількість реактивних проміжних продуктів, таких як радикали), "частково живим" або повністю погашеним, попередньо

55 оброблену біомасу можна конвертувати в продукт, наприклад в продукт харчування.

У деяких варіантах здійснення гасіння включає застосування тиску до біомаси, наприклад, шляхом механічної деформації біомаси, наприклад прямим механічним стисненням біомаси в одному, двох або трьох вимірюваннях, або застосовуючи тиск до текучого середовища, в яке біомаса занурена, наприклад ізостатичне пресування. У таких випадках деформація матеріалу

60 сама по собі дає радикали, які часто захоплюються в кристалічні домени, досить близько для

того, щоб радикали могли рекомбінувати або реагувати з іншою групою. У деяких випадках тиск застосовують разом із застосуванням нагрівання, такого як кількість тепла, достатня для підвищення температури біомаси до рівня вище температури плавлення або до температури розм'якшення компонента біомаси, такого як лігнін, целюлоза або геміцелюлоза. Нагрівання може збільшити рухливість молекул в полімерному матеріалі, що може сприяти гасінню радикалів. Коли для гасіння використовують тиск, тиск може перевищувати 1000 фунт/кв. дюйм (6,9 МПа), наприклад перевищувати приблизно 1250 фунт/кв. дюйм (8,6 МПа), 1450 фунт/кв. дюйм (10 МПа), 3625 фунт/кв. дюйм (25,2 МПа), 5075 фунт/кв. дюйм (35 МПа), 7250 фунт/кв. дюйм (50 МПа), 10000 фунт/кв. дюйм (69 МПа) або навіть більше 15000 фунт/кв. дюйм (103,4 МПа).

У деяких варіантах здійснення гасіння включає контактування біомаси з текучим середовищем, таким як рідина або газ, наприклад газ, здатний реагувати з радикалами, такий як ацетилен або суміш ацетилену в азоті, етилен, хлоровані етилені або хлорфторетилені, пропілен або суміші цих газів. У інших конкретних варіантах здійснення гасіння включає контактування біомаси з рідиною, наприклад з рідиною, розчинною в біомасі або щонайменше здатною проникати в біомасу і реагувати з радикалами, як дієн, такий як 1,5-циклооктадієн. У деяких конкретних варіантах здійснення гасіння включає контактування біомаси з антиоксидантом, таким як вітамін Е. Якщо бажано, сировина біомаси може включати антиоксидант, диспергований в ній, і гасіння може відбуватися внаслідок контактування антиоксиданту, диспергованого в сировині біомаси, з радикалами. Можна використовувати комбінації цих і інших матеріалів для гасіння.

Можливі інші способи гасіння. Наприклад, для гасіння будь-якого іонізованого матеріалу, описаного в даному документі, можна використовувати будь-який спосіб гасіння радикалів в полімерних матеріалах, описаний в Muratoglu et al., публікація патентної заявки США № 2008/0067724 і Muratoglu et al., патент США № 7166650. Більше того, для гасіння будь-якого іонізованого матеріалу біомаси можна використовувати будь-який агент для гасіння (описаний як "сенсibiliзуючий агент" у вказаних вище описах Muratoglu) і/або будь-який антиоксидант, описаний в будь-якому з посилань Muratoglu.

Функціоналізацію можна посилити з використанням важких заряджених іонів, таких як будь-які з більш важких іонів, описаних в даному документі. Наприклад, якщо бажано посилити окислення, для опромінення можна використовувати заряджені іони кисню. Якщо є бажаними функціональні групи азоту, можна використовувати іони азоту або іони, які включають азот. Аналогічно, якщо є бажаними групи сірки або фосфору, при опроміненні можна використовувати іони сірки або фосфору.

У деяких варіантах здійснення після гасіння будь-який з гашених іонізованих матеріалів, описаних в даному документі, можна далі обробляти одним або декількома з радіаційного опромінення, такого як іонізуюче або неіонізуюче випромінювання, обробки ультразвуком, піролізу і окислення для додаткової зміни молекулярної і/або надмолекулярної структури.

Опромінення пучком частинок в текучих середовищах

У деяких випадках целюлозні або лігноцелюлозні матеріали можна піддавати опроміненню пучком частинок в присутності одного або декількох додаткових текучих середовищ (наприклад, газів і/або рідин). Вплив на матеріал пучка частинок в присутності одного або декількох додаткових текучих середовищ може підвищити ефективність обробки.

У деяких варіантах здійснення матеріал піддається опроміненню пучком частинок в присутності текучого середовища, такого як повітря. Частинки, прискорені в одному або декількох типах прискорювачів, описаних в даному документі (або в прискорювачі іншого типу), виходять з прискорювача через вихідний отвір (наприклад, тонку мембрану, таку як металева фольга), проходять через об'єм простору, що займається текучим середовищем, а потім падають на матеріал. На доповнення до прямої обробки матеріалу, деякі з частинок утворюють додаткові хімічні частинки шляхом взаємодії з частинками текучого середовища (наприклад, іони і/або радикали, генеровані різними складовими повітря, такими як озон і оксиди азоту). Ці хімічні частинки, що утворилися, також можуть реагувати з матеріалом і можуть діяти як ініціатори різних реакцій руйнування хімічних зв'язків в матеріалі. Наприклад, будь-який окислювач, що утворився, може окисляти матеріал, що може приводити до зменшення молекулярної маси.

У певних варіантах здійснення на шлях пучка частинок до потрапляння пучка на матеріал можна селективно подавати додаткові текучі середовища. Як розглянуто вище, реакції між частинками пучка і частинками поданих текучих середовищ можуть утворювати додаткові хімічні частинки, які реагують з матеріалом і можуть сприяти функціоналізації матеріалу і/або в іншому випадку селективно змінювати певні властивості матеріалу. Одне або декілька

додаткових текучих середовищ можна направляти на шлях пучка, наприклад, з підвідної труби. Напрямок і швидкість потоку текучого середовища (середовищ), яке подають, можна вибирати відповідно до бажаної потужності і/або напрямку опромінення для контролю ефективності обробки загалом, включаючи як ефекти, які є наслідком обробки частинками, так і ефекти, які є

наслідком взаємодії динамічно утворених частинок з поданого текучого середовища з матеріалом. На доповнення до повітря, ілюстративні текучі середовища, які можна подавати в пучок іонів, включають кисень, азот, один або декілька благородних газів, один або декілька галогенів і водень.

Опромінення матеріалів біомаси з низькою об'ємною густиною і охолодження опроміненої біомаси

У процесі обробки матеріалів біомаси іонізуючим випромінюванням, особливо при високих рівнях доз, таких як рівні більше 0,15 Мрад за секунду, наприклад 0,25, 0,35, 0,5, 0,75 Мрад/с або навіть більше 1 Мрад/с, матеріали біомаси можуть зберігати значні кількості тепла, так що температура матеріалів біомаси підвищується. У той час як в деяких варіантах здійснення підвищені температури можуть бути переважними, наприклад, коли є бажаною більш висока швидкість реакції, є переважним контроль нагрівання біомаси для збереження контролю над хімічними реакціями, ініційованими іонізуючим випромінюванням, такими як поперечне зшивання, розділення ланцюгів і/або прищеплена співполімеризація, наприклад, для збереження керування процесом. Матеріали з низькою об'ємною густиною, такі як матеріали, що мають об'ємну густину менше ніж приблизно 0,4 г/см³, наприклад менше ніж приблизно 0,35, 0,25 або менше ніж приблизно 0,15 г/см³, особливо при комбінуванні з матеріалами, які мають тонкі поперечні зрізи, такими як волокна, що мають невеликі поперечні розміри, як правило, легше охолодити. Крім того, фотони і частинки, головним чином, можуть проникати глибше в матеріали, що мають відносно низьку об'ємну густину, або через них, що може дозволити переробку більш великих об'ємів матеріалів при більш високих швидкостях і може дозволити застосування фотонів і частинок, що мають більш низьку енергію, наприклад 0,25, 0,5, 0,75 або 1,0 MeV, що може знизити вимоги до екранування для безпеки. Багато які з матеріалів біомаси, описаних в даному документі, можна переробляти в одній або декількох з систем, представлених на ФІГ. 11В, 11С, 11D і 11Е, які описані нижче. Представлені системи допускають застосування до матеріалу біомаси з низькою об'ємною густиною одного або декількох типів іонізуючого випромінювання, таких як релятивістські електрони або електрони в комбінації з рентгенівськими променями, при високих рівнях доз, наприклад при рівні більше 1,0, 1,5, 2,5 Мрад/с або навіть більше 5,0 Мрад/с, а потім дозволяють охолодити біомасу перед застосуванням радіаційного опромінення у другий, третій, четвертий п'ятий, шостий сьомий, восьмий дев'ятий навіть десятий раз.

Наприклад, в одному способі зміни молекулярної і/або надмолекулярної структури сировини біомаси, біомасу попередньо обробляють при першій температурі іонізуючим випромінюванням, таким як фотони, електрони або іони (наприклад, однозарядні або багатозарядні катіони або аніони), протягом достатнього часу і/або при достатній дозі для підвищення температури сировини біомаси до другої температури, яка перевищує першу температуру. Потім попередньо оброблену біомасу охолоджують до температури нижче другої температури. Нарешті, якщо бажано, охолоджену біомасу можна обробляти один або декілька разів радіаційним випромінюванням, наприклад іонізуючим випромінюванням. Якщо бажано, після і/або в процесі кожної обробки радіаційним опроміненням біомасу можна охолоджувати.

У деяких варіантах здійснення охолодження сировини біомаси проводять до такої міри, що після охолодження біомаса має третю температуру нижче першої температури.

Наприклад, і як більш детально пояснено нижче, обробку сировини біомаси іонізуючим випромінюванням можна проводити по мірі пневматичного транспортування сировини біомаси в текуче середовище, таке як газ, такий як азот або повітря. Для полегшення зменшення молекулярної маси і/або функціоналізації матеріалів, газ можна насичувати будь-яким засобом, що викликає набухання, описаним в даному документі, і/або водяною парою. Наприклад, можна використовувати кислотну водяну пару. Для полегшення зменшення молекулярної маси воду можна підкисляти органічною кислотою, такою як мурашина або оцтова кислота, або мінеральною кислотою, такою як сірчана або хлористоводнева кислота.

Наприклад, і як більш детально пояснено нижче, обробку сировини біомаси іонізуючим випромінюванням можна проводити по мірі потрапляння сировини біомаси під дію сили тяжіння. Цей процес може ефективно зменшувати об'ємну густину сировини біомаси по мірі її переробки, і він може сприяти охолодженню сировини. Наприклад, біомасу можна транспортувати з першої стрічки на першій висоті над рівнем землі, а потім вона може потрапляти на другу стрічку на другому рівні над рівнем землі, більш низькому, ніж перший рівень. Наприклад, в

деяких варіантах здійснення задній край першої стрічки і передній край другої стрічки утворюють зазор. Переважно іонізуюче випромінювання, таке як пучок електронів, протонів або інших іонів, можна застосовувати в області зазору для запобігання пошкодженню системи для транспортування біомаси.

5 У способах, описаних в даному документі, охолодження біомаси може включати контактування біомаси з текучим середовищем, таким як газ при температурі нижче першої або другої температури, такий як газоподібний азот при приблизно 77K (-196°C). Можна використовувати навіть воду, таку як вода при температурі нижче номінальної кімнатної температури (наприклад, 25°C).

10 Сировину біомаси можна обробляти при першій температурі іонізуючим випромінюванням протягом достатнього періоду часу і/або в достатній дозі, наприклад від приблизно 1 секунди до приблизно 10 секунд в дозі від приблизно 0,5 Мрад/с до приблизно 5 Мрад/с, для підвищення температури сировини біомаси до другої температури, що перевищує першу температуру. Після застосування радіаційного опромінення біомасу можна охолоджувати до другої температури. Охолоджену оброблену біомасу обробляють радіаційним випромінюванням, таким як іонізуюче випромінювання, і потім оброблену біомасу вводять в контакт з мікроорганізмом, здатним конвертувати щонайменше частину, наприклад щонайменше приблизно 1 мас. %, біомаси в продукт.

У деяких варіантах здійснення спосіб зміни молекулярної і/або надмолекулярної структури сировини біомаси необов'язково включає попередню обробку сировини біомаси шляхом зменшення одного або декількох розмірів окремих фрагментів сировини біомаси і застосування іонізуючого випромінювання, такого як фотони, електрони або іони, до сировини біомаси. У таких варіантах здійснення сировина біомаси, до якої застосовують іонізуюче випромінювання, має об'ємну густину менше ніж приблизно 0,35 г/см³, наприклад менше ніж приблизно 0,3, 0,25, 25 0,20 г/см³ або менше ніж приблизно 0,15 г/см³, в процесі застосування іонізуючого випромінювання. У таких варіантах здійснення сировину біомаси можна охолоджувати, а потім до охолодженої біомаси можна застосовувати іонізуюче випромінювання. У деяких переважних варіантах здійснення сировина біомаси являє собою або включає окремі волокна і/або частинки, що мають максимальний розмір не більше ніж приблизно 0,5 мм, наприклад не 30 більше ніж приблизно 0,25 мм, не більше ніж приблизно 0,1 мм, не більше ніж приблизно 0,05 мм або не більше ніж приблизно 0,025 мм.

Посилаючись, зокрема, на ФІГ. 11В і 11С, на яких представлені одержання, обробка, транспортування біомаси і пристрій для опромінення 1170 (екранування не проілюстроване на фігурах). У процесі роботи аркуш паперу 1173, наприклад фрагменти відбіленого аркуша крафт-паперу, подається з валика 1172 і доставляється в пристрій 1174, такий як різальна машина з обертовим ножом. Аркуш 1173 перетворюється у волокнистий матеріал 1112 і доставляється в зону для завантаження волокон 1180 за допомогою конвеєра 1178. Якщо бажано, волокна волокнистого матеріалу можна розділяти, наприклад просіюванням, на фракції, що мають різні співвідношення L/D. У деяких варіантах здійснення волокнистий матеріал 1112, як правило, з низькою об'ємною густиною і переважно тонким поперечним зрізом, безперервно доставляється в зону 1180; і в інших варіантах здійснення волокнистий матеріал доставляється партіями. Вентилятор 1182 в петлі 1184 розташований поруч із зоною завантаження волокна 1180, і він здатний переміщувати текуче середовище, наприклад повітря, зі швидкістю і в об'ємі, достатніх для пневматичної циркуляції волокнистого матеріалу 45 1112 в напрямку, вказаному стрілкою 1188, через петлю 1184.

У деяких варіантах здійснення швидкість повітря, що проходить в петлі, достатня для гомогенного диспергування і транспортування волокнистого матеріалу по всій петлі 1184. У деяких варіантах здійснення швидкість потоку перевищує 2500 футів/хвилину (760 м/хв.), наприклад 5000 футів/хвилину (1520 м/хв.), 6000 футів/хвилину (1800 м/хв.) або більше, 50 наприклад 7500 футів/хвилину (2300 м/хв.) або 8500 футів/хвилину (2600 м/хв.).

Завантажений волокнистий матеріал 1112, що проходить через петлю, проходить зону внесення 1190, яка утворює частину петлі 1184. Тут, вносяться будь-які бажані добавки, описані в даному документі, такі як рідина, така як вода, така як підкислена або підлужована вода. У процесі роботи в зоні внесення 1190 добавка, така як рідкий розчин 1196, вноситься в циркулюючий волокнистий матеріал через насадки 98, 99 і 11100. При внесенні рідини насадки продукують розпилюваний спрей або аерозоль, які впливають на волокна по мірі проходження волокон поблизу насадок. Клапан 11102 контролює потік рідини до відповідних насадок 1198, 1199 і 11100. Після внесення бажаної кількості добавки клапан 11102 закривається.

У деяких варіантах здійснення зона внесення 1190 має довжину два фути (0,6 м) або більш, 60 наприклад 125 футів (38 м), 150 футів (46 м), 250 футів (76 м) або більше, наприклад 500 футів

(152 м). Більш довгі зони внесення дозволяють внесення протягом більш тривалого періоду часу в процесі проходження волокнистого матеріалу через зону внесення 1190. У деяких варіантах здійснення насадки розташовані на відстані, наприклад, від приблизно трьох до приблизно чотирьох футів (0,9-1,2 м), по довжині петлі 1184.

5 По мірі проходження волокнистого матеріалу в петлі 1184 і через опромінюючу частину 11107 петлі, яка включає рупор 11109 для доставки іонізуючого випромінювання, волокнистий матеріал опромінюється іонізуючим випромінюванням (екранування не представлено).

10 По мірі просування опроміненого волокнистого матеріалу по петлі 1184, він охолоджується під дією газів, таких як повітря, циркулюючих в петлі при високих швидкостях, і оточується реактивними газами, такими як озон і/або оксиди азоту, які продукуються під дією іонізуючого випромінювання на циркулюючі гази, такі як повітря. Після проходження через опромінюючу частину 11107, в петлю 1184 можна вводити охолоджувальне текуче середовище, таке як рідина (наприклад, вода) або газ, такий як азот при 77K, для сприяння охолодженню волокнистого матеріалу. Якщо бажано, цей процес можна повторювати більше одного разу, 15 наприклад 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 разів або більше, наприклад 15 разів, для доставки у волокнистий матеріал бажаної дози. У той час як довга вісь рупора, як показано, розташована вздовж напрямку потоку, в деяких варіантах здійснення довга вісь рупора розташована поперечно напрямку потоку. У деяких варіантах здійснення як основне джерело іонізуючого випромінювання використовують пучок електронів, а як другорядне джерело іонізуючого 20 випромінювання використовують рентгенівські промені. Рентгенівські промені можна генерувати, маючи металеву мішень, таку як танталова мішень 11111, на внутрішній стороні петлі 1184, так що, коли електрони досягають мішені, відбувається випромінювання рентгенівських променів.

25 Після доставки бажаної дози до волокнистого матеріалу, волокнистий матеріал можна видаляти з петлі 1184 через сепаратор 11112, який селективно сполучений з петлею 1184 секційним 11114 і запірним 11116 клапаном. Коли клапан 11116 відкривається, інший клапан також відкривається, дозволяючи повітрю проникнути в петлю 1184, замінюючи повітря, що виходить через сепаратор 11112.

30 Посилаючись, зокрема, на ФІГ. 11D, на якій представлений пристрій для опромінювання 11121 волокнистого матеріалу в псевдозрідженому шарі з екрануванням. Волокнистий матеріал в текучому середовищі, такому як газ, такий як стиснене повітря, доставляється в екрановану захисну оболонку 11123 через трубопровід 11125 і в екрановану частину з псевдозрідженим шаром 11127. Зустрічні потоки 11131 текучого середовища, такого як газ, і поперечні потоки 11133 текучого середовища, такого як газ, який є таким же, як і газ, що доставляється у 35 зустрічному напрямку, або відмінним від нього, об'єднуються, викликаючи турбулентність в частині шару. Іонізуюче випромінювання застосовується в частині псевдозрідженого шару по мірі транспортування волокнистого матеріалу через частину шару. Наприклад, як показано, можна використовувати три пучки електронів з трьох пристроїв Rhodotron® 11135, 11136 і 11137. Переважно кожний пучок може проникати в псевдозріджений шар на відмінну глибину, 40 і/або кожний пучок може випромінювати електрони з відмінною енергією, такою як 1, 3 і 5 MeV. По мірі проходження опроміненого волокнистого матеріалу через систему, він охолоджується під дією газів, таких як повітря, циркулюючих в системі при високих швидкостях, і він оточується реактивними газами, такими як озон і/або оксиди азоту, які утворюються під дією іонізуючого випромінювання на циркулюючі гази, такі як повітря. Якщо бажано, процес можна повторювати 45 бажану кількість разів доти, поки волокнистий матеріал не одержує бажану дозу. Хоч псевдозріджений шар проілюстрований так, що його довга вісь розташована горизонтально відносно землі, в інших варіантах здійснення довга вісь перпендикулярна землі, так що волокнистий матеріал потрапляє під дію сили тяжіння.

50 Посилаючись, зокрема, на ФІГ. 11E, на якій представлений інший спосіб транспортування волокнистого матеріалу і пристрій для опромінювання 11140 без екранування. Волокнистий матеріал 11144 доставляється з кошика 11142 в перший конвеєр 11150 на першому рівні над землею, а потім матеріал переноситься на другий конвеєр 11152 на більш низькій висоті, ніж перший конвеєр. Задній край 11160 першого конвеєра і передній край 11161 другого конвеєра 11152 визначають зазор з відстанню S. Наприклад, відстань S може складати від 4 дюймів (0,1 55 м) до приблизно 24 дюймів (0,6 м). Матеріал 11144 має достатній момент для вільного падіння під дією сили тяжіння, а потім для потрапляння на другий конвеєр 11152 без падіння в зазор. У процесі вільного падіння до матеріалу застосовується іонізуюче випромінювання. Це розташування може бути переважним в тому, що іонізуюче випромінювання з меншою імовірністю пошкодить систему транспортування, внаслідок відсутності прямого контактування 60 з радіаційним опромінюванням.

Після проходження через опромінюючу частину до матеріалу може застосовуватися охолоджувальне текуче середовище, таке як рідина (наприклад, вода) або газ, такий як рідкий азот при 77K, для сприяння охолодженню волокнистого матеріалу. Якщо бажано, цей процес можна повторювати більше одного разу, наприклад 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 разів або більше, наприклад 15 разів, для доставки бажаної дози до волокнистого матеріалу. Хоч, як показано, довга вісь рупора є поперечною напрямку потоку матеріалу, можливе інше розташування пучків. У деяких варіантах здійснення як основне джерело іонізуючого випромінювання використовують пучок електронів, а як другорядне джерело іонізуючого випромінювання використовують рентгенівські промені. Рентгенівські промені можна генерувати, маючи металеву мішень, таку як танталова мішень, на внутрішній стороні петлі, так, що, коли електрони досягають мішені, відбувається випромінювання рентгенівських променів.

У одному прикладі застосування радіаційного випромінювання як обробки, як сировину використовують картонні коробки для соку об'ємом в півгалона (1,9 л), виготовлені з білого крафт-картону, що має об'ємну густину 20 фунт/фут³ (0,32 г/см³). Картон можна складати до плоского стану, а потім подавати в послідовність з трьох систем пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення, розташованих послідовно, де продукт першого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал у другий пристрій для подрібнення і продукт другого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал в третій пристрій для подрібнення. Одержаний волокнистий матеріал можна оббризувати водою і переробляти за допомогою преса для гранулювання, працюючого при кімнатній температурі. Ущільнені гранули можна поміщати в скляну ампулу, з якої відкачують повітря при високому вакуумі. Гранули в ампулі опромінюють гамма-випромінюванням протягом приблизно 3 годин при рівні дози приблизно 1 Мрад на годину з одержанням опроміненого матеріалу, в якому целюлоза має більш низьку молекулярну масу, ніж вихідний матеріал.

Обробка ультразвуком

Для обробки біомаси з широкої множини різних джерел з метою екстракції з сировини корисних речовин і забезпечення частково зруйнованого органічного матеріалу, який виконує функцію вхідного потоку для подальших стадій і/або послідовностей переробки, можна використовувати одну або декілька серій обробок ультразвуком. Обробка ультразвуком може зменшити неподатливість, молекулярну масу і/або кристалічність сировини, такої як один або декілька з будь-яких матеріалів біомаси, описаних в даному документі, наприклад одне або декілька джерел вуглеводів, таких як целюлозні або лігноцелюлозні матеріали або крохмальні матеріали.

Знову посилаючись на ФІГ. 8, в одному способі, перший матеріал біомаси 2, який включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (M_{N1}), диспергують в середовищі, такому як вода, і обробляють ультразвуком або іншим чином піддають кавітації з одержанням другого матеріалу біомаси 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (M_{N2}) нижче ніж перша середньочислова молекулярна маса. Другий матеріал (або, в певних варіантах здійснення, перший і другий матеріал) можна змішувати з мікроорганізмом (наприклад, бактерією або дріжджами), який може утилізувати другий і/або перший матеріал, продукуючи продукт 5.

Оскільки другий матеріал 3 має целюлозу, що має знижену молекулярну масу відносно першого матеріалу і, в деяких випадках, також знижену кристалічність, другий матеріал, як правило, є більш дисперговим, набухаючим і/або розчинним в розчині, що містить мікроорганізм, наприклад більше 10^6 мікроорганізмів/мл. Ці властивості роблять другий матеріал 3 більш схильним до хімічного, ферментативного і/або мікробного впливу відносно першого матеріалу 2, що може значною мірою підвищити швидкість продукції і/або рівень продукції бажаного продукту, наприклад етанолу. Обробка ультразвуком також може стерилізувати матеріали, але її не треба застосовувати, поки мікроорганізми передбачувано є живими.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса (M_{N2}) є більш низькою, ніж перша середньочислова молекулярна маса (M_{N1}) більше ніж приблизно на 10%, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60% або навіть більше ніж приблизно на 75%.

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

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед обробкою ультразвуком) складає 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 складає від приблизно 10% до приблизно 50%, наприклад від приблизно 15% до приблизно 45% або від приблизно 20% до приблизно 40%. Однак, в певних варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного опромінення, індекс кристалічності може складати менше ніж 5%. У деяких варіантах здійснення матеріал після опромінення є по суті аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед обробкою ультразвуком) складає від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після опромінення складає від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак, в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного опромінення, середньочислова молекулярна маса може складати менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окислення (T_{O_2}), що перевищує рівень окислення (T_{O_1}) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може сприяти його здатності до диспергування, набухання і/або розчинення, далі посилюючи схильність матеріалів до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах здійснення, для підвищення рівня окислення другого матеріалу відносно першого матеріалу, опромінення проводять в окислювальній атмосфері, одержуючи другий матеріал, який є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більшу кількість гідроксильних груп, альдегідних груп, груп кетонів, груп складних ефірів або груп карбонових кислот, які можуть підвищувати його гідрофільність.

У деяких варіантах здійснення середовище для обробки ультразвуком являє собою водне середовище. Якщо бажано, середовище може включати окислювач, такий як пероксид (наприклад, пероксид водню), диспергуючий засіб і/або буфер. Приклади диспергуючих засобів включають іонні диспергуючі засоби, наприклад лаурилсульфат натрію, і неіонні диспергуючі речовини, наприклад полі(етиленгліколь).

У інших варіантах здійснення середовище для обробки ультразвуком є неводним. Наприклад, обробку ультразвуком можна проводити в вуглеводні, наприклад толуолі або гептані, в простому ефірі, наприклад діетиловому ефірі або тетрагідрофурані, або навіть в зрідженому газі, такому як аргон, ксенон або азот.

Без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що обробка ультразвуком руйнує зв'язки в целюлозі шляхом утворення пузирів в середовищі, що містить целюлозу, які ростуть, а потім різко спадають. У процесі спадання пузирів, який може відбуватися протягом менше ніж наносекунди, імпульсивна сила підвищує локальну температуру в пазирі до приблизно 5100K (в деяких випадках навіть вище; див., наприклад, Suslick et al., Nature 434, 52-55) і створює тиск від декількох сотень атмосфер до більше 1000 атмосфер або більше. Саме ці високі температури і тиск руйнують зв'язки. Крім того, без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що зменшена кристалічність є наслідком, щонайменше частково, надзвичайно високих швидкостей охолодження в процесі спадання пузирів, які можуть перевищувати приблизно 10^{11} K/секунду. Високі швидкості охолодження, як правило, не дозволяють целюлозі організуватися і кристалізуватися, що приводить до матеріалів, які мають зменшену кристалічність. Ультразвукові системи і ультразвукова хімія розглянуті, наприклад, в Olli et al, патент США № 5766764; Roberts, патент США № 5828156; Mason, Chemistry with Ultrasound, Elsevier, Oxford, (1990); Suslick (editor), Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological effects, VCH, Weinheim, (1988); Price, "Current Trends in Sonochemistry" Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992); Suslick et al., Ann. Rev. Mater. Sci. 29, 295, (1999); Suslick et al., Nature 353, 414 (1991); Hiller et al., Phys. Rev. Lett. 69, 1182 (1992); Barber et al., Nature, 352, 414 (1991); Suslick et al., J. Am. Chem. Soc. 108, 5641 (1986); Tang et al., Chem. Comm., 2119 (2000); Wang et al., Advanced Mater., 12, 1137 (2000); Landau et al., J. of Catalysis, 201, 22 (2001); Perkash et al., Chem. Comm., 988 (2001); Nikitenko et al., Angew. Chem. Inter. Ed. (December 2001); Shafi et al., J. Phys. Chem B 103, 3358 (1999); Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 121, 4196 (1999); i Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 122, 4331 (2000).

Системи для обробки ультразвуком

На ФІГ. 12 представлена загальна система, в якій потік матеріалу біомаси 1210 змішується з потоком води 1212 в ємності 1214 з утворенням технологічного потоку 1216. Перший насос 1218 виводить технологічний потік 1216 з ємності 1214 в напрямку проточної комірки 1224. Ультразвуковий перетворювач 1226 передає ультразвукову енергію технологічному потоку 1216 по мірі того, як технологічний потік проходить через проточну комірку 1224. Другий насос 1230 виводить технологічний потік 1216 з проточної комірки 1224 в напрямку подальшої переробки.

Ємність 1214 включає перший приймач 1232 і другий приймач 1234, в гідравлічному сполученні з об'ємом 1236. Конвеєр (не показаний) доставляє потік матеріалу біомаси 1210 в ємність 1214 через перший приймач 1232. Потік води 1212 потрапляє в ємність 1214 через другий приймач 1234. У деяких варіантах здійснення потік води 1212 потрапляє в об'єм 1236 по дотичній лінії, що забезпечує завихрюваний потік в об'ємі 1236. У певних варіантах здійснення потік матеріалу біомаси 1210 і потік води 1212 подаються в об'єм 1236 вздовж протилежних осей для посилення перемішування в об'ємі.

Клапан 1238 контролює течію потоку води 1212 через другий приймач 1232 для одержання бажаного співвідношення матеріалу біомаси і води (наприклад, приблизно 10% целюлозних матеріали, маса до об'єму). Наприклад, 2000 тонн/добу біомаси можна комбінувати з від 1 мільйона до 1,5 мільйонів галонів/добу (від 3800 до 5700 м³/добу), наприклад 1,25 мільйонів галонів/добу (4700 м³/добу), води.

Перемішування матеріалу біомаси і води в ємності 1214 контролюється розміром об'єму 1236 і швидкостями потоку біомаси і води в об'єм. У деяких варіантах здійснення об'єм 1236 має розмір, що забезпечує мінімальний час знаходження біомаси і води при перемішуванні. Наприклад, коли через ємність 1214 протікає 2000 тонн/добу біомаси і 1,25 мільйонів галонів/добу (4700 м³/добу) води, об'єм 1236 може становити приблизно 32000 галонів (120 м³) для досягнення мінімального часу знаходження при перемішуванні, що складає приблизно 15 хвилин.

Ємність 1214 включає змішувач 1240 в гідравлічному сполученні з об'ємом 1236. Змішувач 1240 перемішує вміст об'єму 1236, повністю диспергуючи біомасу у воді об'єму. Наприклад, змішувач 1240 може являти собою обертову лопать, розташовану в ємності 1214. У деяких варіантах здійснення змішувач 1240 диспергує біомасу у воді по суті гомогенно.

Крім того, ємність 1214 включає вихід 1242 в гідравлічному сполученні з об'ємом 1236 і технологічним потоком 1216. Суміш біомаси і води в об'ємі 1236 витікає з ємності 1214 через вихід 1242. Вихід 1242 розташований поблизу дна ємності 1214 для забезпечення виштовхування під дією сили тяжіння суміші біомаси і води з ємності 1214 в технологічний потік 1216.

Перший насос 1218 (наприклад, будь-який з декількох насосів з вихровим робочим колесом, виготовлених Essco Pumps & Controls, Los Angeles, California) переміщує вміст технологічного потоку 1216 в напрямку проточної комірки 1224. У деяких варіантах здійснення перший насос 1218 струшує вміст технологічного потоку 1216, так щоб суміш целюлозного матеріалу і води була по суті гомогенною на вході 1220 в проточну комірку 1224. Наприклад, перший насос 1218 переміщує технологічний потік 1216, створюючи турбулентний потік вздовж технологічного потоку між першим насосом і входом 1220 проточної комірки 1224.

Проточна комірка 1224 включає реакторний об'єм 1244 в гідравлічному сполученні з входом 1220 і виходом 1222. У деяких варіантах здійснення об'єм реактора 1244 являє собою трубу з нержавіючої сталі, здатну витримувати підвищений тиск (наприклад, 10 бар). Додатково або альтернативно, об'єм реактора 1244 включає прямокутний поперечний переріз.

Крім того, проточна комірка 1224 включає теплообмінник 1246 в тепловому контакті щонайменше з частиною об'єму реактора 1244. Охолоджувальне текуче середовище 1248 (наприклад, вода) вливається в теплообмінник 1246 і поглинає тепло, генероване під час обробки технологічного потоку 1216 ультразвуком в об'ємі реактора 1244. У деяких варіантах здійснення швидкість потоку охолоджувального текучого середовища 1248 в теплообміннику 1246 контролюється для підтримання приблизно постійної температури в об'ємі реактора 1244. Додатково або альтернативно, температура охолоджувальної рідини 1248, що надходить в теплообмінник 1246, контролюється для підтримання приблизно постійної температури в об'ємі реактора 1244. У деяких варіантах здійснення температура об'єму реактора 1244 підтримується при від 20 до 50°C, наприклад 25, 30, 35, 40 або 45°C. Додатково або альтернативно, в інших частинах всього процесу може бути використане тепло, перенесене на охолоджувальне текуче середовище 1248 з об'єму реактора 1244.

Перехідний відсік 1226 забезпечує гідравлічне сполучення між об'ємом реактора 1244 і бустером 1250, сполученим (наприклад, механічно сполученим з використанням фланця) з ультразвуковим перетворювачем 1226. Наприклад, перехідний відсік 1226 може включати фланець і систему ущільнювальних кілець, розташованих так, щоб створювати вакуумщільне з'єднання між об'ємом реактора 1244 і бустером 1250. У деяких варіантах здійснення ультразвуковий перетворювач 1226 являє собою високопотужний ультразвуковий перетворювач, виготовлений Hielscher Ultrasonics of Teltow, Німеччина.

У робочому стані генератор 1252 доставляє електрику до ультразвукового перетворювача 1252. Ультразвуковий перетворювач 1226 включає п'єзоелектричний елемент, який

перетворює електричну енергію в звук в ультразвуковому діапазоні. У деяких варіантах здійснення матеріали обробляють ультразвуком з використанням звуку, що має частоту від приблизно 16 кГц до приблизно 110 кГц, наприклад від приблизно 18 кГц до приблизно 75 кГц або від приблизно 20 кГц до приблизно 40 кГц (наприклад, звуку, що має частоту від 20 до 40 кГц).

Потім ультразвукову енергію доставляють в робоче середовище через бустер 1248.

Ультразвукова енергія, що проходить через бустер 1248 в об'ємі реактора 1244, створює серію стиснень і розріджень технологічного потоку 1216 з інтенсивністю, достатньою для забезпечення кавітації технологічного потоку 1216. Кавітація дезагрегує целюлозний матеріал, диспергований в технологічному потоці 1216. Кавітація також приводить до продукції вільних радикалів у воді технологічного потоку 1216. Ці вільні радикали діють, далі руйнуючи целюлозний матеріал в технологічному потоці 1216.

Як правило, до технологічного потоку 16, що тече зі швидкістю приблизно 0,2 м³/с (приблизно 3200 галонів/хв.), застосовують ультразвукову енергію, що становить від 5 до 4000 МДж/м³, наприклад 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 або 3000 МДж/м³. Після впливу ультразвукової енергії в об'ємі реактора 1244, технологічний потік 1216 виходить з проточної комірки 1224 через вихідний канал 1222. Другий насос 1230 переміщує технологічний потік 1216 на подальшу переробку (наприклад, будь-який з декількох насосів з вихровим робочим колесом, виготовлених Essco Pumps & Controls, Los Angeles, California).

Незважаючи на те, що були описані певні варіанти здійснення, можливі інші варіанти здійснення.

Як приклад, хоч технологічний потік 1216 був описаний як єдиний шлях течії, можливі інші схеми. Наприклад, в деяких варіантах здійснення технологічний потік 1216 включає множини паралельних шляхів течії (наприклад, з течією зі швидкістю 10 галонів/хв. (38 л/хв.)). Додатково або альтернативно, множина паралельних шляхів течії технологічного потоку 1216 протікає в окремих проточних комірках і обробляється ультразвуком паралельно (наприклад, з використанням множини ультразвукових перетворювачів по 16 кВт).

Як інший приклад, хоч один ультразвуковий перетворювач 1226 був описаний як сполучений з проточною коміркою 1224, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення в проточній комірці 1224 розташована множина ультразвукових перетворювачів 1226 (наприклад, в проточній комірці 1224 може бути розташовано десять ультразвукових перетворювачів). У деяких варіантах здійснення звукові хвилі, згенеровані множиною ультразвукових перетворювачів 1226, відрегульовані за часом (наприклад, синхронізовані, щоб вони знаходилися в різних фазах одна з одною) для посилення кавітаційної дії на технологічний потік 1216.

Як інший приклад, хоч була описана одинична проточна комірка 1224, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення другий насос 1230 переміщує технологічний потік у другу проточну комірку, де другий бустер і ультразвуковий перетворювач далі обробляють ультразвуком технологічний потік 1216.

Як інший приклад, хоч об'єм реактора 1244 був описаний як закритий об'єм, в певних варіантах здійснення об'єм реактора 1244 є відкритим для навколишніх умов. У таких варіантах здійснення попередню обробку ультразвуком можна проводити по суті одночасно з іншими способами попередньої обробки. Наприклад, ультразвукову енергію можна застосовувати до технологічного потоку 1216 в об'ємі реактора 1244 одночасно з подачею в технологічний потік 1216 електронних пучків.

Як інший приклад, хоч описаний потоковий спосіб, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення обробку ультразвуком можна проводити в циклічному способі. Наприклад, об'єм можна заповнювати 10% (маса по об'єму) сумішшю біомаси у воді і піддавати впливу звуку з інтенсивністю від приблизно 50 Вт/см² до приблизно 600 Вт/см², наприклад від приблизно 75 Вт/см² до приблизно 300 Вт/см² або від приблизно 95 Вт/см² до приблизно 200 Вт/см². Додатково або альтернативно, суміш в об'ємі можна обробляти ультразвуком протягом від приблизно 1 години до приблизно 24 годин, наприклад від приблизно 1,5 години до приблизно 12 годин або від приблизно 2 годин до приблизно 10 годин. У певних варіантах здійснення матеріал обробляють ультразвуком протягом заданого періоду часу, а потім дозволяють стояти протягом другого заданого періоду часу перед повторною обробкою ультразвуком.

Далі посилаючись на ФІГ. 13, в деяких варіантах здійснення два електроакустичних перетворювачі механічно сполучені з одним рупором. Як показано, пара п'єзоелектричних перетворювачів 60 і 62 приєднана до щільного прямокутного рупора 64 відповідними проміжними з'єднувальними рупорами 70 і 72, останні з яких також відомі як допоміжні рупори. Механічна вібрація, забезпечувана перетворювачами, що відповідають на високочастотну

електричну енергію, застосовувану до них, передається відповідним з'єднувальним рупорам, які можуть бути сконструйовані так, щоб забезпечувати механічне посилення, наприклад, зі співвідношенням від 1 до 1,2. Рупори представлені з відповідними кріпильними фланцями 74 і 76 для підтримання системи перетворювачів і рупорів в стаціонарному корпусі.

5 Вібрація, що передається від перетворювачів через з'єднувальні або допоміжні рупори, передається вхідній поверхні 78 рупора і передається через рупор на розташовану навпроти поверхню виходу 80, яка в процесі роботи знаходиться у вимушеному контакті з оброблюваним об'єктом (не показано), до якого застосовують вібрацію.

10 Високочастотна електрична енергія, забезпечувана джерелом енергії 82, подається до кожного з перетворювачів, електрично сполучених паралельно, через компенсаційний трансформатор 84 і відповідні послідовно сполучені конденсатори 86 і 90, причому один конденсатор сполучений послідовно шляхом електричного з'єднання з кожним з перетворювачів. Компенсаційний трансформатор також відомий як "balun", що означає "симетруючий пристрій". Компенсаційний трансформатор включає магнітне осердя 92 і пару ідентичних котушок 94 і 96, які також називаються первинною котушкою і вторинною котушкою, відповідно.

20 У деяких варіантах здійснення перетворювачі включають комерційно доступні п'єзоелектричні перетворювачі, такі як Branson Ultrasonics Corporation моделей 105 або 502, кожна з яких сконструйована для роботи при 20 кГц і максимальній потужності 3 кВт. Різниця потенціалів при вмиканні живлення для забезпечення максимальної динамічної амплітуди на поверхні виходу перетворювача становить 930 середньоквадратичних вольт. Електричний струм через перетворювач може варіювати між нулем і 3,5 ампер, залежно від опору навантаження. При 930 середньоквадратичних вольтах коливання на виході становлять приблизно 20 мікрометрів. Максимальне відхилення кінцевої напруги для однієї і тієї ж динамічної амплітуди, таким чином, може становити 186 вольт. Таке відхилення в напрузі може приводити до великих блукаючих струмів між перетворювачами. Симетруючий пристрій 430 забезпечує зрівноважений стан шляхом забезпечення рівного струму через перетворювачі, таким чином усуваючи можливість блукаючих струмів. Розмір дроту в котушці необхідно вибирати для струму максимального навантаження, вказаного вище, і максимальна різниця 30 потенціалів, виникаюча на вході котушки, становить 93 вольт.

Як альтернатива застосуванню ультразвукової енергії можна використовувати високочастотні роторно-статорні пристрої. Цей тип пристрою генерує мікрокавітаційні сили з великою силою зсуву, які можуть дезінтегрувати біомасу при контакті з такими силами. Два типи комерційно доступних високочастотних роторно-статорних пристроїв для диспергування 35 являють собою пристрої SupratonTM, які виготовляються Krupp Industrietechnik GmbH і постачаються на ринок Dorr-Oliver Deutschland GmbH of Connecticut, і пристрої DispaxTM, які виготовляються і постачаються на ринок Ika-Works, Inc. of Cincinnati, Ohio. Робота такого мікрокавітаційного пристрою розглянута в Stuart, патент США № 5370999.

40 Хоч ультразвуковий перетворювач 1226 описаний як такий, що включає один або декілька п'єзоелектричних активних елементів для генерування ультразвукової енергії, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення ультразвуковою перетворювач 1226 включає активні елементи, виготовлені з інших типів магнітострикційного матеріалу (наприклад, чорних металів). Конструкція і робота такого високопотужного ультразвукового перетворювача розглянута в Hansen et al., патент США № 6624539. У деяких варіантах здійснення 45 ультразвукова енергія переноситься на технологічний потік 16 за допомогою електрогідравлічної системи.

Хоч ультразвуковий перетворювач 1226 описаний як такий, що застосовує електромагнітну відповідь магнітострикційних матеріалів для продукції ультразвукової енергії, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення до технологічного потоку 16 можна застосовувати акустичну енергію у формі інтенсивної ударної хвилі з використанням підводного розряду. У деяких варіантах здійснення ультразвукова енергія переноситься на технологічний потік 16 через термодинамічну систему. Наприклад, акустичні хвилі з високою густиною енергії можна генерувати, застосовуючи потенціал через замкнений об'єм електроліту, тим самим нагріваючи замкнений об'єм і викликаючи підвищення тиску, яке згодом передається через середовище, 50 що поширює звук (наприклад, технологічний потік 1216). Схема і робота такого термогідравлічного перетворювача розглянута в Hartmann et al., патент США № 6383152.

Піроліз

Одну або декілька послідовностей обробки піролізом можна використовувати для переробки біомаси з множини різних джерел для екстракції з біомаси корисних речовин і для 60 одержання частково зруйнованого органічного матеріалу, який служить як вхідний потік для

подальших стадій і/або послідовностей переробки.

Знову посиляючись на ФІГ. 8, в одному способі перший матеріал біомаси 2, який включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (M_{N1}), піддають піролізу, наприклад, нагріванням першого матеріалу в трубчастій печі, з одержанням другого матеріалу 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (M_{N2}), яка нижче ніж перша середньочислова молекулярна маса. Другий матеріал (або в певних варіантах здійснення перший і другий матеріал) змішують з мікроорганізмом (наприклад, бактерією або дріжджами), який може утилізувати другий і/або перший матеріал, продукуючи продукт 5.

Оскільки другий матеріал біомаси має целюлозу, що має знижену молекулярну масу відносно першого матеріалу і, в деяких випадках, також зменшену кристалічність, другий матеріал, як правило, є більш диспергованим, набухаючим і/або розчинним в розчині, що містить мікроорганізм, наприклад більше 10^6 мікроорганізмів/мл. Ці властивості роблять другий матеріал 3 більш схильним до хімічного, ферментативного і/або мікробного впливу відносно першого матеріалу 2, що може значною мірою підвищити швидкість продукції і/або рівень продукції бажаного продукту, наприклад етанолу. Піроліз також може стерилізувати перший і другий матеріали.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса (M_{N2}) є більш низькою, ніж перша середньочислова молекулярна маса (M_{N1}) більше ніж приблизно на 10%, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60% або навіть більше ніж приблизно на 75%.

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

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед піролізом) складає 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 складає від приблизно 10% до приблизно 50%, наприклад від приблизно 15% до приблизно 45% або від приблизно 20% до приблизно 40%. Однак, в певних варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного піролізу, індекс кристалічності може складати менше ніж 5%. У деяких варіантах здійснення матеріал після піролізу є по суті аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед піролізом) складає від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після піролізу складає від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак, в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного піролізу, середньочислова молекулярна маса може складати менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окислення (O_2), що перевищує рівень окислення (O_1) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може сприяти його здатності до диспергування, набухання і/або розчинення, далі посилюючи схильність матеріалів до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах здійснення, для підвищення рівня окислення другого матеріалу відносно першого матеріалу, піроліз проводять в окислювальній атмосфері, одержуючи другий матеріал, який є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більшу кількість гідроксильних груп, альдегідних груп, груп кетонів, груп складних ефірів або груп карбонових кислот, які можуть підвищувати його гідрофільність.

У деяких варіантах здійснення піроліз матеріалів є постійним. У інших варіантах здійснення матеріал піддають піролізу протягом заданого періоду часу, а потім йому дозволяють охолотитися протягом другого заданого періоду часу перед повторним піролізом.

Системи для піролізу

На ФІГ. 14 представлена технологічна схема 6000, яка включає різні стадії піролітичної системи для попередньої обробки сировини. На першій стадії 6010 з джерела вихідного матеріалу подається суха сировина.

Як описано вище, перед доставкою в камеру для піролізу суха біомаса з джерела вихідного матеріалу може бути попередньо переробленою. Наприклад, якщо біомаса одержана з рослинних джерел, певні частини рослинного матеріалу можуть бути видалені перед збиранням рослинного матеріалу і/або перед доставкою рослинного матеріалу в пристрій для транспортування сировини. Альтернативно або додатково, сировину біомаси можна піддавати механічній переробці 6020 (наприклад, для зниження середньої довжини волокон в сировині)

перед доставкою в камеру для піролізу.

Після механічної переробки біомаса проходить стадію корекції вологості 6030. Характер стадії корекції вологості залежить від вмісту води в механічно переробленій біомасі. Як правило, піроліз біомаси відбувається найбільш ефективно, коли вміст води в сировині складає від приблизно 10% до приблизно 30% (наприклад, від 15 до 25%) по масі сировини. Якщо вміст води в сировині перевищує приблизно 40 мас. %, надмірне теплове навантаження, забезпечуване вмістом води в біомасі, підвищує витрату енергії на подальших стадіях піролізу.

У деяких варіантах здійснення, якщо біомаса має вміст води, що перевищує 30 мас. %, можна домішувати до неї більш сухий матеріал біомаси 6220, який має низький вміст води, одержуючи змішану сировину на стадії 6030 з середнім вмістом води, який знаходиться в межах, вказаних вище. У певних варіантах здійснення біомасу з високим вмістом води можна просто сушити, розподіляючи матеріал біомаси на конвеєрі, що рухається, який циклічно пропускає біомасу через вмонтований в лінію нагрівальний елемент. Нагрівальний елемент випарює частину води, присутньої в сировині.

У деяких варіантах здійснення, якщо біомаса зі стадії 6020 має вміст води, який є дуже низьким (наприклад, нижче ніж приблизно 10 мас. %), механічно перероблену біомасу можна об'єднувати з більш вологим матеріалом сировини 6230, з більш високим вмістом води, таким як відстій стічних вод. Альтернативно або додатково, для збільшення вмісту води в суху біомасу стадії 6020 можна додавати воду 6240.

На стадії 6040 біомаса, тепер з вмістом в ній води, скоректованим для того, щоб він входив в прийнятні межі, може попередньо нагріватися на необов'язковій стадії попереднього нагрівання 6040. Стадію обробки 6040 можна використовувати для підвищення температури біомаси до 75-150°C при підготовці для подальшого піролізу біомаси. Залежно від природи сировини і конкретної конструкції камери для піролізу, попереднє нагрівання біомаси може забезпечити, щоб розподіл тепла в біомасі залишався в ході піролізу більш однорідним, і може знизити теплове навантаження на камеру для піролізу.

Потім сировина транспортується в камеру для піролізу для проходження піролізу на стадії 6050. У деяких варіантах здійснення транспортуванню сировини сприяють додаванням в потік сировини одного або декількох стиснених газів 6210. Газу створюють градієнт тиску в каналі для транспортування сировини, переміщуючи сировину в камеру для піролізу (і навіть через камеру для піролізу). У певних варіантах здійснення транспортування сировини відбувається механічно; а саме сировину в камеру для піролізу транспортує система транспортування, яка включає конвеєр, такий як гвинтовий транспортер.

Також в сировину можна додавати інші газу 6210 перед камерою для піролізу. У деяких варіантах здійснення, наприклад, до сировини можна додавати один або декілька каталітичних газів для сприяння розкладанню сировини в процесі піролізу. У певних варіантах здійснення в сировину можна додавати один або декілька поглиначів для уловлювання легких матеріалів, що вивільняються в процесі піролізу. Наприклад, в ході піролізу можуть вивільнятися різні сполуки на основі сірки, такі як сульфідів, і в сировину можна додавати такий засіб, як газоподібний водень, для забезпечення десульфуризації продуктів піролізу. Водень сполучається з сульфідом з утворенням газоподібного сірководню, який можна видаляти з підданої піролізу сировини.

Піроліз сировини в камері може включати нагрівання сировини до відносно високих температур для забезпечення часткового розкладання сировини. Як правило, сировина нагрівається до температури в діапазоні від 150 до 1100°C. Температура, до якої сировина нагрівається, залежить від ряду факторів, що включають склад сировини, середній розмір частинок сировини, вміст води і бажані продукти піролізу. Для багатьох типів сировини біомаси використовують, наприклад, температури піролізу від 300 до 550°C.

Час знаходження сировини в камері для піролізу, як правило, залежить від ряду факторів, включаючи температуру піролізу, склад сировини, середній розмір частинок сировини, вміст води і бажані продукти піролізу. У деяких варіантах здійснення матеріали сировини піддають піролізу при температурі трохи вище температури розкладання матеріалу в інертній атмосфері, наприклад від приблизно 2°C до приблизно 10°C вище температури розкладання або від приблизно 3°C до приблизно 7°C вище температури розкладання. У таких варіантах здійснення матеріал, як правило, витримують при цій температурі протягом більше ніж 0,5 години, наприклад більш 1,0 години або більше ніж приблизно 2,0 години. У інших варіантах здійснення матеріали піддаються піролізу при температурі, що значно перевищує температуру розкладання матеріалу в інертній атмосфері, наприклад від приблизно 75°C до приблизно 175°C вище температури розкладання або від приблизно 85°C до приблизно 150°C вище

температури розкладання. У таких варіантах здійснення матеріал, як правило, тримають при цій температурі протягом менш 0,5 години, наприклад менше 20 хвилин, менше 10 хвилин, менше 5 хвилин або менше 2 хвилин. У інших варіантах здійснення матеріали піддаються піролізу при крайній температурі, наприклад від приблизно 200°C до приблизно 500°C вище температури розкладання матеріалу в інертному навколишньому середовищі або від приблизно 250°C до приблизно 400°C вище температури розкладання. У таких варіантах здійснення матеріал звичайно витримують при цій температурі менш 1 хвилини, наприклад менше 30 секунд, менше 15 секунд, менше 10 секунд, менше 5 секунд, менше 1 секунди або менше 500 мс. Такі варіанти здійснення, як правило, називають миттєвим піролізом.

У деяких варіантах здійснення сировина в камері нагрівається відносно швидко до вибраної температури піролізу. Наприклад, камера може бути сконструйована для нагрівання сировини зі швидкістю від 500 до 11000°C/с. Типові швидкості нагрівання виникаючого з біомаси матеріалу сировини складають, наприклад, від 500 до 1000°C/с.

Турбулентна течія матеріалу сировини в камері для піролізу звичайно є переважною, оскільки вона забезпечує відносно ефективну передачу тепла матеріалу сировини від нагрівальної підсистеми. Турбулентної течії можна досягати, наприклад, проганяючи матеріал сировини через камеру з використанням одного або декількох газів-носіїв 6210, що нагнітаються. Як правило, гази-носії є відносно інертними відносно матеріалу сировини, навіть при високих температурах в камері для піролізу. Ілюстративні гази-носії включають, наприклад, азот, аргон, метан, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Альтернативно або додатково, механічні системи транспортування, такі як гвинтові транспортери, можуть транспортувати сировину і здійснювати її циркуляцію в камері для піролізу, створюючи турбулентну течію сировини.

У деяких варіантах здійснення піроліз сировини відбувається по суті за відсутності кисню і інших реактивних газів. Кисень може видалятися з камери для піролізу періодичним продуванням камери азотом під високим тиском (наприклад, при тиску азоту 2 бари або більше). Після продування камери газова суміш, присутня в камері для піролізу (наприклад, в процесі піролізу сировини), може включати менше за 4 мол. % кисню (наприклад, менше 1 мол. % кисню і навіть менше 0,5 мол. % кисню). Відсутність кисню забезпечує відсутність займання сировини при підвищених температурах піролізу.

У певних варіантах здійснення в сировину можуть подаватися і бути присутніми в процесі піролізу відносно невеликі кількості кисню. Цей спосіб називають окислювальним піролізом. Як правило, окислювальний піроліз протікає в декілька стадій нагрівання. Наприклад, на першій стадії нагрівання сировина нагрівається в присутності кисню для забезпечення часткового окислення сировини. Ця стадія витрачає доступний кисень в камері для піролізу. Потім на подальших стадіях нагрівання температуру сировини підвищують далі. Однак внаслідок витрати всього кисню в камері, займання сировини не відбувається, і відбувається піролітичне розкладання сировини без займання (наприклад, з утворенням вуглеводневих продуктів). Як правило, процес нагрівання сировини в камері для піролізу для ініціації розкладання є ендотермічним. Однак при окислювальному піролізі утворення діоксиду вуглецю шляхом окислення сировини є екзотермічним процесом. Тепло, що вивільняється при утворенні діоксиду вуглецю, може сприяти подальшим стадіям нагрівання при піролізі, тим самим знижуючи теплове навантаження, забезпечуване сировиною.

У деяких варіантах здійснення піроліз протікає в інертному оточенні, наприклад при оточенні матеріалів сировини аргонном або газоподібним азотом. У певних варіантах здійснення піроліз може протікати в окислювальному навколишньому середовищі, такому як повітря або аргон, збагачений повітрям. У деяких варіантах здійснення піроліз може протікати у відновних навколишніх умовах, наприклад при оточенні матеріалів сировини газоподібним воднем. Для сприяння піролізу до матеріалу до або в процесі піролізу можна додавати різні хімічні речовини, такі як окислювачі, відновники, кислоти або основи. Наприклад, можна додавати сірчану кислоту або можна додавати пероксид (наприклад, бензоїлпероксид).

Як розглянуто вище, можна використовувати множину різних умов переробки, залежно від таких факторів, як склад сировини і бажані продукти піролізу. Наприклад, для матеріалу сировини, що містить целюлозу, можна використовувати відносно м'які умови піролізу, включаючи температури миттєвого піролізу від 375 до 450°C і час знаходження менше 1 секунди. Як інший приклад, для органічного твердого матеріалу відходів, такого як відстій стічних вод, звичайно використовують температури миттєвого піролізу від 500 до 650°C, при часі знаходження між 0,5 і 3 секундами. Як правило, багато які з параметрів процесу піролізу, включаючи час знаходження, температуру піролізу, турбулентність сировини, вміст вологи, склад сировини, склад продуктів піролізу і сукупний склад газів, можуть регулюватися

автоматично системою регуляторів і автоматизованою системою контролю.

Після стадії піролізу 6050 продукти піролізу проходять стадію гасіння 6250 для зниження температури продуктів перед подальшою переробкою. Як правило, стадія гасіння 6250 включає оббризування продуктів піролізу потоками охолоджувальної води 6260. Охолоджувальна вода також утворює суспензію, яка включає твердий нерозчинений матеріал і різні розчинені продукти. Також в потоці продуктів присутня суміш, яка включає різні гази, в тому числі газоподібні продукти, гази-носії і інші типи технологічних газів.

Потік продуктів транспортується через вмонтований в лінію газопровід в газовіддільник, який здійснює стадію відділення газів 6060, на якій газоподібні продукти і інші гази відділяються від суспензії, утвореної при гасінні продуктів піролізу. Відділена суміш газів необов'язково направляється у вентилятор 6130, який підвищує тиск газу шляхом продування суміші повітрям. Суміш газів можна піддавати стадії фільтрації 6140, на якій суміш газів проходить через один або декілька фільтрів (наприклад, фільтрів з активованим вугіллям) для видалення частинок і інших домішок. На наступній стадії 6150 фільтрований газ може піддаватися стисненню і зберігатися до застосування. Альтернативно фільтрований газ може піддаватися подальшим стадіям переробки 6160. Наприклад, в деяких варіантах здійснення фільтрований газ може піддаватися конденсації для відділення різних газоподібних сполук з суміші газів. Різні сполуки можуть включати, наприклад, різні вуглеводневі продукти (наприклад, спирти, алкани, алкени, алкіни, прості ефіри), утворені в процесі піролізу. У певних варіантах здійснення фільтрований газ, що містить суміш вуглеводневих компонентів, може бути об'єднаний з парогазом 6170 (наприклад, сумішшю водяної пари і кисню) і піддаватися процесу крекінгу для зниження молекулярної маси вуглеводневих компонентів.

У деяких варіантах здійснення камера для піролізу включає джерела тепла, які спалюють вуглеводневі гази, такі як метан, пропан і/або бутан, нагріваючи сировину. Частина 6270 відділених газів може рециркулювати в камері для піролізу для згоряння, генеруючи технологічне тепло для підтримання процесу піролізу.

У певних варіантах здійснення в камеру для піролізу може подаватися технологічне тепло, яке може бути використане для підвищення температури матеріалів сировини. Наприклад, опромінення сировини радіаційним випромінюванням (наприклад, гамма-випромінюванням, опроміненням пучком електронів або іншими типами радіаційного опромінення) може нагрівати матеріали сировини до відносно високих температур. Нагріті матеріали сировини можуть охолоджуватися системою теплообміну, яка видаляє частину надмірного тепла з опроміненої сировини. Система теплообміну може бути адаптована для транспортування частини теплової енергії в камеру для піролізу для нагрівання (або попереднього нагрівання) матеріалу сировини, знижуючи, тим самим, витрату енергії на процес піролізу.

Суспензія, що містить рідкі і тверді продукти піролізу, може піддаватися необов'язковій стадії зневоднення 6070, в якій надлишок води може бути видалений з суспензії за допомогою таких процесів, як механічне стиснення і випарювання. Надлишок води 6280 може фільтруватися, а потім рециркулювати для подальшого застосування при гасінні продуктів розкладання піролізу на стадії 6250.

Потім зневоднена суспензія проходить стадію механічного розділення 6080, на якій твердий матеріал продукту 6110 відділяється від рідкого матеріалу продукту 6090 за допомогою серії фільтрів тонкого очищення із зростанням міри очищення. На стадії 6100 рідкий матеріал продукту 6090 може надалі конденсуватися (наприклад, випарюванням) для видалення відпрацьованої води 6190 і очищатися такими способами, як екстракція. Екстракція може включати додавання одного або декількох органічних розчинників 6180, наприклад, для відділення продуктів, таких як масла, від таких продуктів, як спирти. Придатні органічні розчинники включають, наприклад, різні вуглеводні і галогенвуглеводні. Потім очищені рідкі продукти 6200 можуть піддаватися подальшим стадіям переробки. Відпрацьована вода 6190 може фільтруватися, якщо необхідно, і рециркулювати для подальшого застосування при гасінні продуктів розкладання шляхом піролізу на стадії 6250.

Після відділення на стадії 6080 твердий матеріал продукту 6110 необов'язково піддається стадії висушування 6120, яка може включати випарювання води. Потім твердий матеріал 6110 може бути збережений для подальшого застосування або він може піддаватися подальшим стадіям переробки, залежно від ситуації.

Параметри процесу піролізу, розглянуті вище, є ілюстративними. Як правило, величини цих параметрів можуть широко варіювати, залежно від природи сировини і бажаних продуктів. Більше того, можна використовувати множину різних способів піролізу, включаючи застосування джерел тепла, таких як полум'я вуглеводнів і/або печі, інфрачервоні лазери, мікрохвильові нагрівники, індукційні нагрівники, резистивні нагрівники і інші нагрівальні пристрої

і конфігурації.

Для розкладання сировини можна використовувати множину різних камер для піролізу. У деяких варіантах здійснення, наприклад, піроліз сировини може включати нагрівання матеріалу з використанням резистивного нагрівального елемента, такого як металевий волосок або металева стрічка. Нагрівання може відбуватися шляхом прямого контакту між резистивним нагрівальним елементом і матеріалом.

У певних варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу шляхом індукції, наприклад, з використанням піролізера по точці Кюрі. У деяких варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу шляхом застосування радіаційного випромінювання, такого як інфрачервоне радіаційне випромінювання. Радіаційне випромінювання може генеруватися лазером, таким як інфрачервоний лазер.

У певних варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу конвективною теплою. Конвективна теплота може утворюватися протікаючим потоком нагрітого газу. Нагрітий газ може підтримуватися при температурі менше ніж приблизно 1200°C, наприклад менше ніж приблизно 1000°C, менше 750°C, менше 600°C, менше 400°C або навіть менше 300°C. Нагрітий газ може підтримуватися при температурі вище ніж приблизно 250°C. Конвективна теплота може генеруватися нагрітим тілом, що оточує перший матеріал, наприклад, як в печі.

У деяких варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу парою при температурі вище ніж приблизно 250°C.

Варіант здійснення камери для піролізу представлений на ФІГ. 15. Камера 6500 включає ізольовану стінку камери 6510 з вентиляційним отвором 6600 для відпрацьованих газів, множину топків 6520, які генерують тепло для процесу піролізу, транспортний канал 6530 для транспортування сировини через камеру 6500, гвинтовий транспортер 6590 для транспортування сировини через канал 6530 в турбулентному потоці і систему для гасіння 6540, яка включає гвинтовий транспортер 6610 для транспортування продуктів піролізу, водяні форсунки 6550 для оббризування продуктів піролізу охолоджувальною водою і газовий сепаратор для відділення газоподібних продуктів 6580 від суспензії 6570, що містить тверді і рідкі продукти.

Інший варіант здійснення камери для піролізу представлений на ФІГ. 16. Камера 6700 включає ізольовану стінку камери 6710, канал для подачі сировини 6720, похилу внутрішню стінку камери 6730, топки 6740, які генерують тепло для процесу піролізу, вентиляційний отвір 6750 для відпрацьованих газів і газовий сепаратор 6760 для відділення газоподібних продуктів 6770 від рідких і твердих продуктів 6780. Камера 6700 адаптована для обертання в напрямку, показаному стрілкою 6790, для забезпечення належного перемішування і турбулентного потоку сировини в камері.

Наступний варіант здійснення камери для піролізу представлений на ФІГ. 17. Філаментний піролізер 1712 включає тримач зразка 1713 з резистивним нагрівальним елементом 1714 у формі дроту, намотаного навколо відкритого простору, що визначається тримачем зразка 1713. Необов'язково, нагрітий елемент може обертатися навколо осі 1715 (як показано стрілкою 1716) для перевертання матеріалу, який включає целюлозний матеріал, в тримачі зразка 1713. Простір 1718, що визначається огорожею 1719, підтримується при температурі вище кімнатної температури, наприклад від 200 до 250°C. При звичайному застосуванні газ-носії, наприклад інертний газ, або окислювальний або відновний газ, рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 1713, в той час як резистивний нагрівальний елемент обертається і нагрівається до бажаної температури, наприклад 325°C. Після відповідного періоду часу, наприклад від 5 до 10 хвилин, піролізований матеріал видаляється з тримача зразка. Систему, представлену на ФІГ. 17, можна масштабувати і робити безперервною. Наприклад, замість дроту як нагрівальний елемент може бути використаний гвинт гвинтового транспортера. Матеріал може постійно потрапляти в тримач зразка, стикаючись з нагрітим гвинтом, який здійснює піроліз матеріалу. У той же час гвинт може виштовхувати піролізований матеріал з тримача зразка, дозволяючи входження нового непіролізованого матеріалу.

Інший варіант здійснення камери для піролізу представлений на ФІГ. 18, на якій показаний піролізер по точці Кюрі 1820, який включає камеру для зразка 1821, в якій знаходиться феромагнітна фольга 1822. Камеру для зразка 1821 оточує радіочастотна котушка 1823. Простір 1824, що визначається огорожею 1825, підтримується при температурі вище кімнатної температури, наприклад від 200 до 250°C. При звичайному застосуванні газ-носії рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 1821, в той час як фольга 1822 піддається індуктивному нагріванню застосовуваним радіочастотним полем для піролізу матеріалу при бажаній температурі.

Інший варіант здійснення камери для піролізу представлений на ФІГ. 19. Пічний піролізер 130 включає рухомий тримач зразка 131 і піч 132. При звичайному застосуванні зразок опускається (як показано стрілкою 137) в зону нагріву 135 печі 132, в той час як газ-носії заповнює кожух 136 і рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 131. Зразок нагрівається до бажаної температури протягом бажаного періоду часу для одержання піролізованого продукту. Піролізований продукт віддаляється з піролізера шляхом підняття тримача зразка (як показано стрілкою 134).

У певних варіантах здійснення, як показано на ФІГ. 20, целюлозну мішень 140 можна піддавати піролізу шляхом обробки мішені, яка міститься у вакуумній камері 141, лазерним випромінюванням, наприклад випромінюванням, що має довжину хвилі від приблизно 225 нм до приблизно 1500 нм. Наприклад, мішень можна руйнувати при 266 нм з використанням четвертої гармонічної хвилі лазера Nd-YAG (Spectra Physics, GCR170, San Jose, Calif). Показана оптична конфігурація дозволяє практично монохроматичному світлу 143, згенерованому лазером 142, направлятися з використанням дзеркал 144 і 145 на мішень після проходження через лінзу 146 у вакуумній камері 141. Як правило, тиск у вакуумній камері підтримується на рівні менше 10^{-6} мм рт.ст. У деяких варіантах здійснення використовують інфрачервоне випромінювання, наприклад випромінювання з лазера Nd-YAG, що становить 1,06 мікрометрів. У таких варіантах здійснення з целюлозним матеріалом можна змішувати чутливий до інфрачервоного випромінювання барвник, з одержанням целюлозної мішені. Інфрачервоний барвник може посилювати нагрівання целюлозного матеріалу. Руйнування лазером описане Blanchet-Fincher et al. в патенті США № 5942649.

Посилаючись на ФІГ. 21, в деяких варіантах здійснення целюлозний матеріал може піддаватися миттєвому піролізу шляхом покривання вольфрамового волоска 150, такого як вольфрамовий волосок від 5 до 25 мм, бажаним целюлозним матеріалом, в той час як матеріал міститься у вакуумній камері 151. Для забезпечення піролізу через волосок пропускають струм, який викликає швидке нагрівання волоска протягом бажаного періоду часу. Як правило, нагрівання продовжують протягом секунд, а потім волоску дозволяють охолонути. У деяких варіантах здійснення нагрівання проводять декілька разів для забезпечення бажаної міри піролізу.

У певних варіантах здійснення вуглеводовмісний матеріал біомаси може нагріватися за відсутності кисню в реакторі з псевдозрідженим шаром. Якщо бажано, вуглеводовмісна біомаса може мати відносно тонкі поперечні зрізи і може включати будь-які з волокнистих матеріалів, описаних в даному документі, для ефективного перенесення тепла. Матеріал можна нагрівати шляхом теплообміну від гарячих металевих або керамічних, наприклад скляних, гранул або піску в реакторі, і одержані піролізовані рідину або масло можуть транспортуватися в центральну виробничу установку для виготовлення продукту.

Окислення

Для переробки вихідної сировини з множини різних джерел з метою екстракції з сировини корисних речовин і одержання частково зруйнованого органічного матеріалу, який служить як вхідний потік для подальших стадій і/або послідовностей переробки, можна використовувати одну або декілька послідовностей окислювальної переробки.

Знову посилаючись на ФІГ. 8, в одному способі перший матеріал біомаси 2, який включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (M_{N1}) і має перший вміст кисню (O_1), піддають окисленню, наприклад, нагріванням першого матеріалу в трубчастій печі в потоці повітря або збагаченого киснем повітря, з одержанням другого матеріалу 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (M_{N2}) і що має другий вміст кисню (O_2) нижче, ніж перший вміст кисню (O_1). Другий матеріал (або, в певних варіантах здійснення перший і другий матеріал) можна, наприклад, змішувати з матеріалом, таким як мікроорганізм, з одержанням композита 4 або іншого продукту 5. Забезпечення більш високого рівня окислення може підвищити здатність до диспергування окисленого матеріалу, наприклад, в розчиннику.

Такі матеріали також можна комбінувати з твердою речовиною і/або рідиною. Наприклад, рідина може бути у формі розчину, а тверда речовина може бути у формі частинок. Рідина і/або тверда речовина можуть включати мікроорганізм, наприклад бактерію і/або фермент. Наприклад, бактерія і/або фермент можуть діяти на целюлозний або лігноцелюлозний матеріал, продукуючи продукт, такий як білок. Ілюстративні продукти описані в FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES, USSN 11/453951, поданий 15 червня 2006 року.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса не більше ніж на 97% нижче першої середньочислової молекулярної маси, наприклад не більше ніж на 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12,5, 10,0, 7,5, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5, 2,0% або не більше

ніж на 1,0% нижче першої середньочислової молекулярної маси. Величина зниження молекулярної маси залежить від застосування.

Наприклад, в деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед окисненням) складає від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад від 5
приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після піролізу складає від приблизно 175000 до приблизно 3000000, наприклад від приблизно 200000 до приблизно 750000 або від приблизно 225000 до приблизно 600000.

Використовувані смоли можуть являти собою термореактивні пластмаси або 10
термопластичні пластмаси. Приклади термопластичних смол включають непружні і еластомерні термопластичні пластмаси. Непружні термопластичні пластмаси включають поліолефіни (наприклад, поліетилен, поліпропілен або співполімери поліолефіну), поліефіри (наприклад, терефталат поліетилену), поліаміди (наприклад, нейлон 6, 6/12 або 6/10) і поліетиленіміни. Приклади еластомерних термопластичних смол включають еластомерні 15
стиролові співполімери (наприклад, співполімери стирол-етилен-бутилен-стирол), поліамідні еластомери (наприклад, співполімери поліефір-поліамід) і співполімери етилен-вінілацетат.

У конкретних варіантах здійснення використовують лігнін, наприклад будь-який лігнін, який утворюється в будь-якому зі способів, описаних в даному документі.

У деяких варіантах здійснення термопластична смола має швидкість потоку в 20
розплавленому стані від 10 г/10 хвилин до 60 г/10 хвилин, наприклад від 20 г/10 хвилин до 50 г/10 хвилин або від 30 г/10 хвилин до 45 г/10 хвилин, при вимірюванні з використанням ASTM 1238. У певних варіантах здійснення можна використовувати сумісні суміші будь-яких з вказаних вище термопластичних смол.

У деяких варіантах здійснення термопластична смола має індекс полідисперсності (PDI), 25
наприклад відношення середньозваженої молекулярної маси до середньочислової молекулярної маси, більше 1,5, наприклад більше 2,0, більше 2,5, більше 5,0, більше 7,5 або навіть більше 10,0.

У конкретних варіантах здійснення як термопластичну смолу використовують поліолефіни або суміші поліолефінів.

30
Приклади термореактивних смол включають природний каучук, бутадієновий каучук і поліуретани.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед окисненням) складає від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і 35
середньочислова молекулярна маса після піролізу складає від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак, в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного окислення, середньочислова молекулярна маса може складати менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

40
У деяких варіантах здійснення другий вміст кисню щонайменше приблизно на п'ять процентів перевищує перший вміст кисню, наприклад перевищує на 7,5, 10,0, 12,5, 15,0 або 17,5%. У деяких переважних варіантах здійснення другий вміст кисню щонайменше приблизно на 20,0% перевищує вміст кисню в першому матеріалі. Вміст кисню вимірюють елементним аналізом шляхом піролізу зразка в печі, працюючій при 1300°C або більше. Придатним 45
пристроєм для елементного аналізу є аналізатор LECO CHNS-932 з піччю для високотемпературного піролізу VTF-900.

У деяких варіантах здійснення окислення першого матеріалу 200 не приводить до суттєвої зміни кристалічності целюлози. Однак в деяких випадках, наприклад після надмірного окислення, другий матеріал має целюлозу, що має кристалічність (T_{C2}) нижче кристалічності 50
(T_{C1}) целюлози першого матеріалу. Наприклад, (T_{C2}) може бути нижче ніж (T_{C1}) приблизно більше ніж на 5%, наприклад на 10, 15, 20% або навіть 25%. Це може бути бажаним для підвищення розчинності матеріалів в рідині, такий як рідина, яка включає бактерію і/або фермент.

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед окисненням) складає 55
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 окислення складає від приблизно 30% до приблизно 75,0%, наприклад від приблизно 35,0% до приблизно 70,0% або від приблизно 37,5% до приблизно 65,0%. Однак, в певних варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного окислення, індекс кристалічності може складати менше ніж 5%. У деяких 60
варіантах здійснення матеріал після окислення є по суті аморфним.

Без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що окислення підвищує кількість груп на целюлозі, що створюють водневі зв'язки, таких як гідроксильні групи, альдегідні групи, групи кетонів, групи карбонових кислот або ангідридні групи, які можуть підвищити її здатність до диспергування і/або її розчинність (наприклад, в рідині). Для подальшого підвищення здатності до диспергування в смолі, смола може включати компонент, який включає групи, що створюють водневі зв'язки, такі як одна або декілька ангідридних груп, груп карбонових кислот, гідроксильних груп, амідних груп, аміногруп або сумішей будь-яких з цих груп. У деяких переважних варіантах здійснення компонент включає полімер, який співполімеризований з малеїновим ангідридом і/або має прищеплений малеїновий ангідрид. Такі матеріали доступні від Dupont під торговою назвою FUSABOND®.

Як правило, окислення першого матеріалу 200 відбувається в окислювальному середовищі. Наприклад, окислення можна досягати за допомогою піролізу в окислювальному середовищі, або йому може сприяти піроліз в окислювальному середовищі, такому як повітря або аргон, збагачений повітрям. Для сприяння окисленню до матеріалу перед окисленням або в процесі окислення можна додавати різні хімічні речовини, такі як окислювачі, кислоти або основи. Наприклад, перед окисленням можна додавати пероксид (наприклад, бензоїлпероксид).

Системи для окислення

На ФІГ. 22 представлена технологічна схема 5000, яка включає різні стадії в системі окислювальної попередньої обробки сировини. На першій стадії 5010 з джерела вихідного матеріалу подається суха сировина. Джерело вихідного матеріалу може включати, наприклад, платформу або контейнер для зберігання, які сполучені з суміщеним реактором для окислення через конвеєрну стрічку або інший пристрій для транспортування сировини.

Як описано вище, перед доставкою в реактор для окислення суха сировина з джерела вихідного матеріалу може бути попередньо оброблена. Наприклад, якщо сировина одержана з рослинних джерел, певні частини рослинного матеріалу можуть видалятися перед збиранням рослинного матеріалу і/або перед доставкою рослинного матеріалу в пристрій для транспортування сировини. Альтернативно або додатково, сировину біомаси можна піддавати механічній переробці (наприклад, для зниження середньої довжини волокон в сировині) перед доставкою в реактор для окислення.

Після механічної переробки 5020 сировина 5030 транспортується в систему для перемішування, яка подає воду 5150 в сировину в процесі механічного перемішування. Об'єднання води з переробленою сировиною на стадії перемішування 5040 приводить до водної суспензії 5050 сировини, яку потім можна обробляти одним або декількома окислювачами.

Як правило, в суміш додають один літр води на кожні від 0,02 до 1,0 кг сухої сировини. Співвідношення сировини і води в суміші залежить від джерела сировини і конкретних окислювачів, використовуваних далі в процесі загалом. Наприклад, при звичайних промислових послідовностях переробки лігноцелюлозної біомаси, водна суспензія 5050 сировини включає від приблизно 0,5 кг до приблизно 1,0 кг сухої біомаси на літр води.

У деяких варіантах здійснення, також на стадії перемішування сировини 5040, в суспензію сировини може додаватися одна або декілька захищаючих волокна добавок 5170. Захищаючі волокна добавки сприяють зниженню деградації певних типів волокон біомаси (наприклад, целюлозних волокон) в процесі окислення сировини. Захищаючі волокна добавки можна використовувати, наприклад, якщо бажаний продукт переробки лігноцелюлозної сировини включає целюлозні волокна. Ілюстративні захищаючі волокна добавки включають сполуки магнію, такі як гідроксид магнію. Концентрації захищаючих волокон добавок в суспензії 5050 сировини можуть складати, наприклад, від 0,1 до 0,4% сухої маси сировини біомаси.

У певних варіантах здійснення водну суспензію 5050 сировини можна піддавати необов'язковій екстракції 5180 органічним розчинником для видалення з суспензії нерозчинних у воді речовин. Наприклад, екстракція суспензії 5050 одним або декількома органічними розчинниками приводить до очищеної суспензії і потоку органічних відходів 5210, який включає нерозчинні у воді матеріали, такі як жири, масла і інші неполярні речовини на основі вуглеводнів. Придатні розчинники для проведення екстракції суспензії 5050 включають, наприклад, різні спирти, вуглеводні і галогенвуглеводні.

У деяких варіантах здійснення водну суспензію 5050 сировини можна піддавати необов'язковій термічній обробці 5190 для подальшої підготовки сировини до окислення. Приклад термічної обробки включає нагрівання суспензії сировини в присутності стисненої пари. У волокнистій сировині біомаси стиснена пара забезпечує набухання волокон, експонуючи велику частину поверхонь волокон водному розчиннику і окислювачам, які подаються на подальших стадіях переробки.

У певних варіантах здійснення водну суспензію сировини 5050 можна піддавати необов'язковій обробці основними речовинами 5200. Обробка однією або декількома основними речовинами може полегшити відділення лігніну від целюлози в лігноцелюлозній сировині біомаси, тим самим поліпшуючи подальше окислення сировини. Ілюстративні основні речовини включають гідроксиди лужних і лужноземельних металів, такі як гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію. Як правило, можна використовувати множинну основних речовин, звичайно в концентраціях від приблизно 0,01% до приблизно 0,5% сухої маси сировини.

Водна суспензія 5050 сировини транспортується (наприклад, через вмонтовану в лінію систему труб) в камеру, яка може являти собою камеру для попередньої окислювальної переробки або реактор для окислення. На стадії попередньої окислювальної переробки 5060 в рідку суспензію 5050 додається один або декілька окислювачів 5160 з утворенням окислювального середовища. У деяких варіантах здійснення, наприклад, окислювачі 5160 можуть включати пероксид водню. Пероксид водню можна додавати в суспензію 5050 як водний розчин і у співвідношеннях в діапазоні від 3 до 30-35 мас. % суспензії 5050. Пероксид водню має ряд переваг як окислювач. Наприклад, водний розчин пероксиду водню є відносно недорогим, відносно хімічно стабільним і не є особливо шкідливим відносно інших окислювачів (і, таким чином, не вимагає обтяжливих процедур зберігання і дорогого захисного обладнання). Більше того, пероксид водню здійснює розкладання з утворенням води в процесі окислення сировини, так що очищення потоку відходів є відносно нескладним і недорогим.

У певних варіантах здійснення окислювачі 5160 можуть включати кисень (наприклад, газоподібний кисень) або окремо, або в комбінації з пероксидом водню. Газоподібний кисень може барботувати суспензію 5050 у співвідношеннях в діапазоні від 0,5 до 10 мас. % суспензії 5050. Альтернативно або додатково, газоподібний кисень також може подаватися у водну фазу при рівновазі з суспензією 5050 (наприклад, парова головка над суспензією 5050). Газоподібний кисень може подаватися або в камеру для попередньої окислювальної переробки, або в реактор для окислення (або в обидва), залежно від конфігурації системи для окислювальної переробки. Як правило, наприклад, парціальний тиск кисню в парі над суспензією 5050 перевищує атмосферний тиск кисню і знаходиться в діапазоні від 0,5 до 35 бар, залежно від природи сировини.

Газоподібний кисень можна подаватися в чистій формі або він може бути змішаний з одним або декількома газами-носіями. Наприклад, в деяких варіантах здійснення повітря під високим тиском надає кисень у водяній парі. У певних варіантах здійснення газоподібний кисень може безперервно надаватися в паровій фазі для забезпечення того, щоб в процесі переробки сировини концентрація кисню в парі залишалася в певних заданих межах. У деяких варіантах здійснення газоподібний кисень може бути спочатку поданий в достатній концентрації для окислення сировини, а потім сировина може транспортуватися в закриту ємність що знаходиться під тиском (наприклад, реактор для окислення), для переробки.

У певних варіантах здійснення окислювачі 5160 можуть включати утворюваний кисень (наприклад, радикали кисню). Як правило, утворюваний кисень продукується при необхідності в реакторі для окислення або в камері, що знаходиться в гідравлічному сполученні з реактором для окислення, за допомогою однієї або декількох реакцій розкладання. Наприклад, в деяких варіантах здійснення утворюваний кисень може утворюватися в реакції між NO і O₂ в суміші газів або в розчині. У певних варіантах здійснення утворюваний кисень може продукуватися при розкладанні HOCI в розчині. Інші способи, за допомогою яких може продукуватися утворюваний кисень, включають електрохімічне генерування, наприклад в розчині електролітів.

Як правило, утворюваний кисень є ефективним окислювачем внаслідок відносно високої реакційної здатності кисневих радикалів. Однак утворюваний кисень також може бути відносно селективним окислювачем. Наприклад, коли лігноцелюлозна сировина обробляється утворюваним киснем, переважно відбувається селективне окислення лігніну відносно інших компонентів сировини, таких як целюлоза. У результаті окислення сировини утворюваним киснем забезпечує спосіб селективного видалення фракції лігніну з певних типів сировини. Як правило, для досягнення ефективного окислення використовують концентрації утворюваного кисню від приблизно 0,5 до 5% сухої маси сировини.

Без зв'язку з теорією, вважають, що утворюваний кисень реагує з лігноцелюлозною сировиною щонайменше по двох різних механізмах. У першому механізмі утворюваний кисень піддається реакції приєднання до лігніну, приводячи до часткового окислення лігніну, яке солюбілізує лігнін у водному розчині. У результаті солюбілізований лігнін може бути видалений з іншої частини сировини шляхом промивання. У другому механізмі утворюваний кисень руйнує бутанові поперечну шийку і/або відкриває ароматичні кільця, які сполучені через бутанові

поперечні зшивки. У результаті розчинність водного розчину лігніну зростає, і фракцію лігніну можна відділяти від іншої частини сировини шляхом промивання.

У деяких варіантах здійснення окислювачі 5160 включають озон (O_3). Застосування озону може вносити деякі умови поводження з хімічними реагентами в послідовності окислювальної переробки. При надмірно енергійному нагріванні водний розчин озону може швидко розкластися, з потенційно несприятливими наслідками як для людей, що є операторами системи, так і для обладнання системи. Таким чином, озон, як правило, утворюється в термічно ізольованій ємності з потовщеними стінками, окремо від ємності, яка містить суспензію сировини, і транспортується до неї на відповідній стадії способу.

Без зв'язку з теорією, вважають, що озон здійснює розкладання на кисень і радикали кисню, і що за окислювальні властивості озону відповідальні радикали кисню (наприклад, утворюваний кисень) так, як описано вище. Озон, як правило, переважно окисляє фракцію лігніну в лігноцелюлозних матеріалах, залишаючи фракцію целюлози відносно незачепленою.

Умови окислення сировини біомаси на основі озону, як правило, залежать від природи біомаси. Наприклад, для целюлозної і/або лігноцелюлозної сировини, ефективне окислення сировини забезпечують концентрації озону від 0,1 до 20 г/м³ сухої сировини. Як правило, вміст води в суспензії 5050 складає від 10 до 80 мас. % (наприклад, від 40 до 60 мас. %). У процесі основаного на озоні окислення температура суспензії 5050 може підтримуватися між 0 і 100°C, щоб уникнути інтенсивного розкладання озону.

У деяких варіантах здійснення суспензія 5050 сировини може оброблятися водним лужним розчином, який включає один або декілька гідроксидів лужних або лужноземельних металів, таких як гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію, а потім може оброблятися озоновмісним газом в реакторі для окислення. Було виявлено, що цей процес значно збільшує розкладання біомаси в суспензії 5050. Як правило, наприклад, концентрація іонів гідроксиду в лужному розчині складає від 0,001 до 10 мас. % суспензії 5050. Після змочування сировини шляхом контакту з лужним розчином, в реактор для окислення подається озоновмісний газ, де він контактує з сировиною і окисляє її.

Окислювачі 5160 також можуть включати інші речовини. У деяких варіантах здійснення, наприклад, в суспензію 5050 можна подавати окислювачі на основі галогену, такі як хлор і оксихлоридні речовини (наприклад, гіпохлорит). У певних варіантах здійснення в суспензію 5050 можна подавати азотовмісні окислювачі. Ілюстративні азотовмісні окислювачі включають, наприклад, NO і NO_2 . Азотовмісні речовини в суспензії 5050 також можуть об'єднуватися з киснем, створюючи додаткові окислювачі. Наприклад, як NO , так і NO_2 об'єднуються з киснем в суспензії 5050 з утворенням нітратних сполук, які є ефективними окислювачами для сировини біомаси. Окислювачі на основі галогену і азоту можуть, в деяких варіантах здійснення, забезпечувати відбілювання сировини біомаси, залежно від природи сировини. Відбілювання може бути бажаним для певних одержуваних з біомаси продуктів, які екстрагуються на подальших стадіях переробки.

Інші окислювачі можуть включати, наприклад, різні пероксикислоти, пероксіоцтові кислоти, персульфати, перкарбонати, перманганати, тетроксид осмію і оксиди хрому.

Після стадії попередньої окислювальної переробки 5060, суспензія 5050 сировини окислюється на стадії 5070. Якщо окислювачі 5160 додаються до суспензії 5050 в реакторі для окислення, тоді окислення протікає в цьому ж реакторі. Альтернативно, якщо окислювачі 5160 додаються до суспензії 5050 в камері для попередньої обробки, тоді суспензія 5050 транспортується в реактор для окислення через з'єднуючу їх систему труб. Після потрапляння всередину реактора для окислення, окислення сировини біомаси продовжується при контрольованому наборі навколишніх умов. Як правило, наприклад, реактор для окислення являє собою циліндричну ємність, яка закрита від зовнішнього навколишнього середовища і знаходиться під тиском. Можлива як циклічна, так і безперервна робота, хоч навколишні умови, як правило, легше контролювати при потокових циклічних діях по переробці.

Окислення суспензії 5050 сировини, як правило, протікає в реакторі для окислення при підвищених температурах. Наприклад, температура суспензії 5050 в реакторі для окислення, як правило, підтримується вище 100°C, в діапазоні від 120 до 240°C. Для багатьох типів сировини біомаси окислення є особливо ефективним, якщо температура суспензії 5050 підтримується між 150 і 220°C. Суспензію 5050 можна нагрівати з використанням різних пристроїв для теплообміну. Наприклад, в деяких варіантах здійснення реактор для окислення контактує з нагрівальною банею, яка включає масло або розплавлені солі. У певних варіантах здійснення серія теплообмінних труб оточує реактор для окислення і контактує з ним, і циркуляція гарячого текучого середовища в трубах нагріває суспензію 5050 в реакторі. Інші нагрівальні пристрої, які можна використовувати для нагрівання суспензії 5050, включають, наприклад, резистивні

нагрівальні елементи, індукційні нагрівники і мікрохвильові джерела.

Час знаходження суспензії 5050 сировини в реакторі для окислення для переробки сировини можна варіювати, якщо бажано. Як правило, суспензія 5050 знаходиться в реакторі при окисленні від 1 хвилини до 60 хвилин. Для відносно м'якого матеріалу біомаси, такого як лігноцелюлозний матеріал, час знаходження в реакторі для окислення може складати від 5 хвилин до 30 хвилин, наприклад, при тиску кисню в реакторі від 3 до 12 бар і при температурі суспензії від 160 до 210°C. Однак для інших типів сировини час знаходження в реакторі для окислення може бути більшим, наприклад до 48 годин. Для визначення відповідного часу знаходження суспензії 5050 в реакторі для окислення, аліквоти суспензії можна витягувати з реактора через певні інтервали часу і аналізувати для визначення концентрацій конкретних продуктів, що представляють інтерес, таких як складні сахариди. Інформацію про підвищення концентрацій певних продуктів в суспензії 5050, як функцію часу, можна використовувати для визначення часу знаходження для конкретних класів матеріалу сировини.

У деяких варіантах здійснення в процесі окислення суспензії 5050 сировини можна проводити корекцію рН суспензії шляхом додавання однієї або декількох хімічних речовин в реактор для окислення. Наприклад, в певних варіантах здійснення окислення протікає більш ефективно в діапазоні рН приблизно 9-11. Для підтримання рН в цьому діапазоні в реактор для окислення можуть подаватися такі речовини, як гідроксиди лужних і лужноземельних металів, карбонати, аміак і буферні розчини.

У процесі окислення може бути важливою циркуляція суспензії 5050 для забезпечення достатнього контакту між окислювачами 5160 і сировиною. Циркуляції суспензії можна досягати з використанням різних способів. Наприклад, в деяких варіантах здійснення реактор для окислення може бути обладнаний пристроєм для механічного перемішування, який включає лопаті крильчатки або колесо з лопатями. У певних варіантах здійснення реактор для окислення може являти собою петльовий реактор, в якому водний розчинник, в якому суспендована сировина, одночасно дренається з дна реактора і рециркулює у верхню частину реактора шляхом накачування, тим самим забезпечуючи, щоб суспензія постійно багато разів перемішувалася і не застоювалася в реакторі.

Після завершення окислення сировини суспензія транспортується в пристрій для розділення, де протікає стадія механічного розділення 5080. Як правило, стадія механічного розділення 5080 включає одну або декілька стадій фільтрації тонкого очищення із зростанням міри очищення суспензії для механічного розділення твердих і рідких складових.

Рідка фаза 5090 відділяється від твердої фази 5100, і після цього ці дві фази переробляються незалежно. Тверда фаза 5100 необов'язково може піддаватися стадії висушування 5120, наприклад, в пристрої для висушування. Стадія висушування 5120 може включати, наприклад, механічний розподіл твердого матеріалу на поверхні для висушування і випарювання води з твердої фази 5100 шляхом обережного нагрівання твердого матеріалу. Після стадії висушування 5120 (або, альтернативно, без стадії висушування 5120) тверда фаза 5100 транспортується для подальших стадій переробки 5140.

Рідка фаза 5090 необов'язково може піддаватися стадії висушування 5110 для зменшення концентрації води в рідкій фазі. У деяких варіантах здійснення, наприклад, стадія висушування 5110 може включати випарювання і/або дистиляцію, і/або екстракцію води з рідкої фази 5090 шляхом обережного нагрівання рідини. Альтернативно або додатково, для видалення води з рідкої фази 5090 можна використовувати один або декілька хімічних осушувальних реагентів. Після стадії висушування 5110 (або, альтернативно, без стадії висушування 5110) рідка фаза 5090 транспортується для подальших стадій переробки 5130, які можуть включати різні стадії хімічної і біологічної обробки, такі як хімічний і/або ферментативний гідроліз.

На стадії висушування 5110 утворюється потік відходів 5220, водний розчин, який включає розчинені хімічні речовини, такі як кислоти і основи у відносно низьких концентраціях. Обробка потоку відходів 5220 може включати, наприклад, нейтралізацію рН однією або декількома мінеральними кислотами або основами. Залежно від концентрації розчинених солей в потоці відходів 5220, розчин може піддаватися частковій деіонізації (наприклад, шляхом пропускання потоку відходу через іонообмінну систему). Потім потік відходів, який включає, головним чином, воду, може рециркулювати в загальному процесі (наприклад, як вода 5150), може бути відведений до іншого процесу або може бути скинутий.

Як правило, у випадку лігноцелюлозної сировини біомаси після стадії розділення 5070, рідка фаза 5090 включає множину розчинних полі- і олігосахаридів, які потім можуть відділятися і/або відновлюватися до сахаридів меншої довжини ланцюга шляхом подальших стадій переробки. Тверда фаза 5100, як правило, включає, головним чином, целюлозу, наприклад, з меншими кількостями утворених з геміцелюлози і лігніну продуктів.

У деяких варіантах здійснення окислення можна проводити при підвищеній температурі в реакторі, такому як камера для піролізу. Наприклад, знову посилаючись на ФІГ. 17, матеріали сировини можуть окислюватися в філаментному піролізері 1712. При звичайному застосуванні окислювальний газ-носіє, наприклад повітря або суміш повітря/аргон, рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 1713, в той час як резистивний нагрівальний елемент обертається і нагрівається до бажаної температури, наприклад 325°C. Після відповідного періоду часу, наприклад від 5 до 10 хвилин, окислений матеріал видаляється з тримача зразка. Систему, представлену на ФІГ. 2, можна масштабувати і робити безперервною. Наприклад, замість дроту як нагрівальний елемент може бути використаний гвинт гвинтового транспортера. Матеріал може безперервно потрапляти в тримач зразка, наштовхуючись на нагрітий гвинт, який здійснює піроліз матеріалу. У той же час гвинт може виштовхувати окислений матеріал з тримача зразка, дозволяючи надходження нового неокисленого матеріалу.

Знову посилаючись на ФІГ. 18, матеріал сировини може окислюватися в піролізері по точці Кюри 1820. При звичайному застосуванні окислювальний газ-носіє рухається в поперечному напрямку через камеру для зразка 1821, в той час як фольга 1822 піддається індуктивному нагріванню радіочастотним полем, застосовуваним для окислення матеріалу при бажаній температурі.

Знову посилаючись на ФІГ. 19, матеріал сировини може окислюватися в пічному піролізері 130. При звичайному застосуванні зразок опускається (як указано стрілкою 137) в зону нагріву 135 печі 132, в той час як газ-носіє заповнює кожух 136 і рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 131. Зразок нагрівається до бажаної температури протягом бажаного періоду часу для одержання піролізованого продукту. Піролізований продукт видаляється з піролізера шляхом підняття тримача зразка (як указано стрілкою 134).

Знову посилаючись на ФІГ. 20, матеріал сировини може окислюватися шляхом формування целюлозної мішені 140 разом з окислювачем, таким як пероксид, і обробки мішені, яка міститься у вакуумній камері 141, лазерним випромінюванням, наприклад випромінюванням, що має довжину хвилі від приблизно 225 нм до приблизно 1600 нм. Показана оптична конфігурація дозволяє практично монохроматичному світлу 143, згенерованому лазером 142, направлятися з використанням дзеркал 144 і 145 на мішень після проходження через лінзу 146 у вакуумній камері 141. Як правило, тиск у вакуумній камері підтримується на рівні менше 10^{-6} мм рт.ст. У деяких варіантах здійснення використовують інфрачервоне випромінювання, наприклад випромінювання з лазера Nd-YAG, що становить 1,06 мікрометрів. У таких варіантах здійснення з целюлозним матеріалом можна змішувати чутливий до інфрачервоного випромінювання барвник, з одержанням целюлозної мішені. Інфрачервоний барвник може посилювати нагрівання целюлозного матеріалу. Руйнування лазером описане Blanchet-Fincher et al. в патенті США № 5942649.

Знову посилаючись на ФІГ. 21, матеріали сировини можуть швидко окислюватися шляхом покривання вольфрамового волоска 150 разом з окислювачем, таким як пероксид, бажаним целюлозним матеріалом, в той час як матеріал знаходиться у вакуумній камері 151. Для забезпечення окислення через волосок пропускають струм, який викликає швидке нагрівання волоска протягом бажаного періоду часу. Як правило, нагрівання продовжують протягом декількох секунд, а потім волоску дозволяють охолонути. У деяких варіантах здійснення нагрівання проводять декілька разів для забезпечення бажаної міри окислення.

Знову посилаючись на ФІГ. 12, в деяких варіантах здійснення матеріали сировини можна окисляти за допомогою звуку і/або кавітації. Як правило, для досягнення окислення матеріали обробляють ультразвуком в окислювальному середовищі, такому як вода, насичена киснем або іншим хімічним окислювачем, таким як пероксид водню.

Знову посилаючись на ФІГ. 9 і 10, в певних варіантах здійснення для сприяння окисленню матеріалів сировини використовують іонізуюче випромінювання. Як правило, для досягнення окислення матеріали опромінюють в окислювальному середовищі, такому як повітря або кисень. Наприклад, для опромінювання матеріалів можна використовувати гамма-випромінювання і/або опромінювання пучком електронів.

Інші способи обробки

Паровий вибух можна застосовувати окремо без яких-небудь зі способів, описаних в даному документі, або в комбінації з будь-яким зі способів, описаних в даному документі.

На ФІГ. 23 показане загальне представлення всього процесу конвертування джерела волокна 400 в продукт 450, такий як етанол, за допомогою способу, який включає дроблення і паровий вибух для одержання волокнистого матеріалу 401, який потім гідролізується і конвертується, наприклад ферментується, з утворенням продукту. Джерело волокна може бути конвертоване у волокнистий матеріал 401 рядом можливих способів, включаючи щонайменше

один спосіб дроблення і щонайменше один спосіб парового вибуху.

Наприклад, один варіант включає дроблення джерела волокна, з подальшою необов'язковою стадією(ями) просіювання і необов'язковою додатковою стадією(ями) дроблення для одержання роздробленого джерела волокна 402, яке потім може піддаватися паровому вибуху з утворенням волокнистого матеріалу 401. Після процесу парового вибуху необов'язково іде процес витягання волокон для видалення рідин або "розчину" 404, що утворилися в процесі парового вибуху. Матеріал, що утворився, після парового вибуху роздробленого джерела волокна, може додатково дробитися в необов'язковій додатковій стадії(ях) дроблення і/або необов'язковій стадії(ях) просіювання.

У іншому способі волокнистий матеріал 401 спочатку піддається паровому вибуху з утворенням підданого паровому вибуху джерела волокна 410. Потім одержане піддане паровому вибуху джерело волокна піддається необов'язковому способу витягання волокон для видалення рідин або розчину. Потім одержане піддане паровому вибуху джерело волокна може дробитися з одержанням волокнистого матеріалу. Піддане паровому вибуху джерело волокна також може піддаватися одній або декільком додатковим стадіям просіювання і/або одній або декільком необов'язковим додатковим стадіям дроблення. Спосіб дроблення і парового вибуху джерела волокна для одержання роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу додатково розглянутий нижче.

Перед дробленням або паровим вибухом джерело волокна може бути нарізане на фрагменти або смуги матеріалу типу конфеті. Процеси дроблення можуть протікати в сухому стані (наприклад, який має менше 0,25 мас. % поглиненої води), в гідратованому стані або навіть тоді, коли матеріал частково або повністю занурений в рідину, таку як вода або ізопропанол. Також спосіб необов'язково може включати стадії висушування вихідного потоку після парового вибуху або дроблення для забезпечення додаткових стадій сухого дроблення або парового вибуху. Стадії дроблення, просіювання і парового вибуху можуть бути проведені в присутності або за відсутності різних хімічних розчинів.

У способі парового вибуху джерело волокна або роздроблене джерело волокна контактує з паром під високим тиском, і пара дифундує в структури джерела волокна (наприклад, лігноцелюлозні структури). Потім пара конденсується під високим тиском, тим самим "змочуючи" джерело волокна. Волога в джерелі волокна може здійснювати гідроліз будь-яких ацетильних груп в джерелі волокна (наприклад, ацетильних груп у фракціях геміцелюлози), утворюючи органічні кислоти, такі як оцтова і уронова кислоти. Кислоти, в свою чергу, можуть каталізувати деполімеризацію геміцелюлози, вивільнення ксилану і обмежених кількостей глюкану. Потім, коли тиск скидається, "змочене" джерело волокна (або роздроблене джерело волокна і т. д.) "вибухає". Конденсована волога вмиє випаровується внаслідок різкого зниження тиску, і розширення водяної пари надає зсувне зусилля на джерело волокна (або роздроблене джерело волокна і т. д.). Достатнє зсувне зусилля приводить до механічного руйнування внутрішніх структур (наприклад, лігноцелюлозних структур) джерела волокна.

Потім роздроблений і підданий паровому вибуху волокнистий матеріал перетворюється в корисний продукт, такий як етанол. Одним зі способів конвертування волокнистого матеріалу є гідроліз для одержання цукрів 412, що піддаються ферментації, які потім піддають ферментації з утворенням продукту. Також можна використовувати інші відомі або невідомі способи конвертування волокнистих матеріалів в палива.

У деяких варіантах здійснення, перед змішуванням з мікроорганізмом, роздроблений і підданий паровому вибуху волокнистий матеріал 401 стерилізують для знищення яких-небудь конкуруючих мікроорганізмів, які можуть знаходитися на волокнистому матеріалі. Наприклад, волокнистий матеріал можна стерилізувати шляхом впливу на волокнистий матеріал радіаційного випромінювання, такого як інфрачервоне випромінювання, ультрафіолетове випромінювання або іонізуюче випромінювання, таке як гамма-випромінювання. Також мікроорганізми можна знищувати з використанням хімічних стерилізуючих засобів, таких як відбілювач (наприклад, гіпохлорит натрію), хлоргексидин або оксид етилену.

Одним зі способів гідролізу роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу є застосування целюлаз. Целюлази являють собою групу ферментів, які діють синергічно, гідролізуючи целюлозу. Також можна використовувати комерційно доступний комплекс ферментів Accellerase® 1000, який містить комплекс ферментів, які розщеплюють лігноцелюлозну біомасу в цукри, що піддаються ферментації.

Згідно з сучасним розумінням, компоненти целюлази включають ендоглюканази, екзоглюканази (целобіогідролази) і б-глюкозидази (целобіази). Синергізм між целюлазними компонентами існує, коли гідроліз комбінацією двох або більше компонентів перевищує суму видів активності, що виявляються окремими компонентами. Загальноприйнятий механізм дії

целюлазної системи (зокрема, системи *T. longibrachiatum*) на кристалічну целюлозу полягає в тому, що ендоглюканаза гідролізує внутрішні β -1,4-глікозидні зв'язки аморфних областей, тим самим збільшуючи кількість експонованих невідновних кінців. Потім екзоглюканази відщеплюють целобіозні елементи з невідновних кінців, які, в свою чергу, гідролізуються β -глюкозидазами до окремих глюкозних елементів. Існує декілька конфігурацій як ендо-, так і екзоглюканаз, відмінних стереоспецифічністю. Як правило, для оптимального гідролізу целюлози потрібна синергічна дія компонентів в різних конфігураціях. Однак целюлази є більш схильними гідролізувати аморфні області целюлози. Існує лінійна залежність між кристалічністю і швидкостями гідролізу, причому більш високі індекси кристалічності відповідають більш повільним швидкостям гідролізу ферментом. Аморфні області целюлози гідролізуються з подвоєною швидкістю відносно кристалічних областей. Гідроліз роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу може бути проведений за допомогою будь-якого способу гідролізу біомаси.

Паровий вибух біомаси іноді приводить до утворення побічних продуктів, наприклад токсичних речовин, які є інгібіторними для активності мікробів і ферментів. Таким чином, спосіб конвертування роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу в продукт може необов'язково включати стадію вапнування перед ферментацією для осадження деяких з токсичних речовин. Наприклад, значення pH роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу можна підвищувати, щоб воно перевищувало pH 10, додаванням гідроксиду кальцію ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) з подальшою стадією зниження pH до приблизно 5 додаванням H_2SO_4 . Потім підданий вапнуванню волокнистий матеріал можна використовувати в такому вигляді без видалення преципітату. Як показано на ФІГ. 23, необов'язкову стадію вапнування проводять безпосередньо перед стадією гідролізу роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу, але також передбачається проведення стадії вапнування після стадії гідролізу і перед стадією ферментації.

На ФІГ. 24 представлений приклад пристрою для парового вибуху 460. Пристрій для парового вибуху 460 включає реакційну камеру 462, в яку поміщається джерело волокна і/або волокнистий матеріал через вхідний отвір 464 для джерела волокна. Реакційна камера закривається шляхом закривання клапана 465 вхідного отвору джерела волокна. Крім того, реакційна камера включає вихідний отвір для стисненої пари 466, який включає паровий клапан 467. Крім того, реакційна камера включає вихідний отвір для скидання тиску вибуху 468, який включає клапан 469 вихідного отвору, сполучений з циклоном 470 через з'єднувальну трубу 472. Коли реакційна камера включає джерело волокна і/або роздроблене джерело волокна і закрита закриваючими клапанами 465, 467 і 469, в реакційну камеру 462 доставляється пара шляхом відкривання клапана 467 вхідного отвору для пари, що дозволяє парі виходити через вхідний отвір для пари 466. Після того, як реакційна камера досягає заданої температури, що може займати приблизно 20-60 секунд, починається час витримування. Температура реакції підтримується на рівні заданої температури протягом бажаного часу витримування, який, як правило, складає приблизно від 10 секунд до 5 хвилин. У кінці періоду витримування клапан вихідного отвору відкривається, дозволяючи скидання тиску вибуху. Процес скидання тиску вибуху переміщує вміст реакційної камери 462 з вихідного отвору для скидання тиску вибуху 468, через з'єднувальну трубу 472, в циклон 470. Потім піддане паровому вибуху джерело волокна або волокнистий матеріал виходить з циклону у формі суспензії в кошик для збирання 474, в той час як більша частина залишкової пари виходить з циклону в атмосферу через вентиляційний отвір 476. Крім того, пристрій для парового вибуху включає вихідний отвір для промивання 478 з клапаном 479 вихідного отвору для промивання, сполученим із з'єднувальною трубою 472. Клапан 479 вихідного отвору для промивання закритий в процесі використання пристрою для парового вибуху 460 при паровому вибуху, але відкритий в процесі промивання реакційної камери 462. Задана температура реакційної камери 462 переважно складає від 180 до 240°C або від 200 до 220°C. Час витримування переважно складає від 10 секунд до 30 хвилин або від 30 секунд до 10 хвилин, або від 1 хвилини до 5 хвилин.

Оскільки процес парового вибуху приводить до осаду у вигляді підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу, підданий паровому вибуху волокнистий матеріал необов'язково може піддаватися процесу витягання волокон, де від підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу відділяється "розчин". Ця стадія витягання волокон є доцільною, оскільки вона забезпечує процеси подальшого дроблення і/або просіювання і може дозволити конверсію волокнистого матеріалу в продукт. Процес виділення волокон проводять з використанням сітчастої тканини для відділення волокон від розчину. Крім того, також можуть бути включені процеси висушування для одержання волокнистого матеріалу або підданого паровому вибуху джерела волокна для подальшої переробки.

Будь-який спосіб переробки, описаний в даному документі, можна використовувати при тиску вище або нижче нормального атмосферного тиску Землі. Наприклад, будь-який процес, в якому використовується радіаційне опромінення, обробка ультразвуком, окислення, піроліз, паровий вибух або комбінації будь-яких з цих процесів для одержання матеріалів, які включають вуглевод, можна проводити під високим тиском, який може підвищувати швидкості реакції. Наприклад, будь-який процес або комбінацію процесів можна проводити під тиском більше ніж приблизно 25 МПа, наприклад більше 50, 75, 100 МПа, 150, 200, 250, 350, 500, 750, 1000 МПа або більше 1500 МПа.

Комбінування пристроїв для опромінення, обробки ультразвуком і/або окислення

У деяких варіантах здійснення може бути переважним комбінування двох або більше з окремих пристроїв для опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і/або окислення в єдиний гібридний пристрій. Для такого гібридного пристрою можна проводити декілька процесів послідовно або навіть одночасно, що має перевагу збільшення продуктивності попередньої обробки і потенційної економії витрат.

Наприклад, розглядаються процеси опромінення пучком електронів і обробки ультразвуком. Кожний окремий процес ефективний відносно зниження середньої молекулярної маси целюлозного матеріалу на порядок або більше, і на декілька порядків при послідовному проведенні.

Процеси, як опромінення, так і обробки ультразвуком, можна застосовувати з використанням гібридного пристрою для обробки пучком електронів/ультразвуком, як проілюстровано на ФІГ. 25. Гібридний пристрій для обробки пучком електронів/ультразвуком 2500 зображений над порожньою ванною (глибина ~3-5 см) для суспензії целюлозного матеріалу 2550, диспергованого у водному окислювальному середовищі, такому як пероксид водню або пероксид карбаміду. Гібридний пристрій 2500 має джерело енергії 2510, яке живить як випромінювач електронного пучка 2540, так і рупори для обробки ультразвуком 2530.

Випромінювач електронного пучка 2540 генерує пучки електронів, які проходять через пристрій для націлювання пучка електронів 2545 для потрапляння на суспензію 2550, що містить целюлозний матеріал. Пристрій для націлювання пучка електронів може являти собою сканер, який пропускає промінь в діапазоні аж до приблизно 6 футів в напрямку, приблизно паралельному поверхні суспензії 2550.

На будь-якій стороні випромінювача електронного пучка 2540 знаходяться рупори для обробки ультразвуком 2530, які доставляють енергію ультразвукової хвилі до суспензії 2550. Рупори для обробки ультразвуком 2530 закінчуються знімною насадкою 2535, яка контактує з суспензією 2550.

Рупори для обробки ультразвуком 2530 мають ризик пошкодження внаслідок тривалого залишкового впливу опромінення пучком електронів. Таким чином, рупори можуть бути захищені стандартним екраном 2520, наприклад, який виготовлений зі свинцю або містить важкий метал сплаву, такого як метал Ліповича, який є непроникним для випромінювання пучка електронів. Однак повинні бути ужиті запобіжні заходи, щоб пересвідчитися, що присутність екрана не впливає на ультразвукову енергію. Знімні наконечники 2535, які сконструйовані з того ж матеріалу, що і рупори 2530, і приєднані до рупорів 2530, звичайно контактують з целюлозним матеріалом 2550, і, як очікується, можуть бути пошкоджені. Таким чином, знімні наконечники 2535 сконструйовані так, щоб їх було легко замінити.

Наступною перевагою такого одночасного процесу обробки пучком електронів і ультразвуком полягає в тому, що ці два процеси мають взаємодоповнюючі результати. У випадку опромінення пучком електронів окремо, недостатня доза може приводити до поперечного зшивання деяких з полімерів в целюлозному матеріалі, яке знижує ефективність процесу деполімеризації загалом. Також для досягнення міри деполімеризації, схожої з мірою деполімеризації, що досягається з використанням опромінення пучком електронів і обробки ультразвуком по окремо, можна використовувати більш низькі дози опромінення пучком електронів і/або опромінення ультразвуком.

Пристрій для опромінення пучком електронів також можна комбінувати з одним або декількома з високочастотних роторно-статорних пристроїв, які можна використовувати як альтернативу пристроям з ультразвуковою енергією, і вони можуть виконувати схожу функцію.

Також можливі інші комбінації пристроїв. Наприклад, пристрій для опромінення іонізуючим випромінюванням, який генерує гамма-випромінювання, випромінюване, наприклад, з таблеток ⁶⁰Со, можна комбінувати з джерелом електронного пучка і/або джерелом ультразвукової хвилі.

Пристрої для радіаційного опромінення для попередньої обробки біомаси, розглянуті вище, також можна комбінувати з одним або декількома пристроями, які здійснюють одну або декілька послідовностей переробки піролізом. Така комбінація також можна мати перевагу

високої продуктивності. Проте, необхідна обережність, оскільки можуть бути протилежні вимоги між деякими способами радіаційного опромінення і піролізом. Наприклад, пристрої для опромінення ультразвуком можуть вимагати, щоб сировина була занурена в рідке окислювальне середовище. З іншого боку, як розглянуто вище, для зразка сировини, що піддається піролізу, може бути переважним, щоб він мав конкретний вміст вологи. У цьому випадку нові системи автоматично вимірюють і проводять моніторинг конкретного вмісту вологи і регулюють його. Крім того, деякі або всі з вказаних вище пристроїв, особливо пристрій для піролізу, можна комбінувати з пристроєм для окислення, як розглянуто вище.

ОСНОВНІ СПОСОБИ

Ферментація

Як правило, різні мікроорганізми можуть продукувати ряд корисних продуктів шляхом впливу на оброблений матеріал біомаси, наприклад його ферментації. Наприклад, ферментацією або іншими процесами можуть бути продукovanі спирти, органічні кислоти, вуглеводні, водень, білки або суміші будь-яких з цих матеріалів.

Мікроорганізм може являти собою природний мікроорганізм або одержаний способами інженерії мікроорганізм. Наприклад, мікроорганізм може являти собою бактерію, наприклад целюлолітичну бактерію, гриб, наприклад дріжджі, рослину або одноклітинний організм, наприклад водорості, найпростіші або подібні грибам одноклітинні організми, наприклад слизисту плісняву. Коли організми є сумісними, можна використовувати суміші організмів.

Для сприяння руйнуванню оброблених матеріалів біомаси, які включають целюлозу, можна використовувати один або декілька ферментів, наприклад целюлолітичний фермент. У деяких варіантах здійснення матеріали, які включають целюлозу, спочатку обробляють ферментом, наприклад, комбінуючи матеріали і фермент у водному розчині. Потім цей матеріал можна комбінувати з мікроорганізмом. У інших варіантах здійснення комбінування матеріалів, які включають целюлозу, один або декілька ферментів і мікроорганізм, проводять одночасно, наприклад шляхом комбінування у водному розчині.

Також, для сприяння руйнуванню оброблених матеріалів біомаси, оброблені матеріали біомаси можна далі обробляти (наприклад, після опромінення) нагріванням, хімічним реагентом (наприклад, мінеральною кислотою, основою або сильним окислювачем, таким як гіпохлорит натрію) і/або ферментом.

У процесі ферментації цукри, що вивільняються на стадії целюлолітичного гідролізу або оцукрювання, ферментуються, наприклад, в етанол, ферментуючим мікроорганізмом, таким як дріжджі. Придатні ферментуючі мікроорганізми здатні конвертувати вуглеводи, такі як глюкоза, ксилоза, арабіноза, маноза, галактоза, олігосахариди або полісахариди, в продукти ферментації. Ферментуючі мікроорганізми включають штами роду *Sacchromyces* spp. наприклад *Sacchromyces cerevisiae* (пекарські дріжджі), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; під *Kluyveromyces*, наприклад види *Kluyveromyces marxianus*, *Kluyveromyces fragilis*; під *Candida*, наприклад *Candida pseudotropicalis* і *Candida brassicae*; під *Clavispora*, наприклад види *Clavispora lusitaniae* і *Clavispora opuntiae*; під *Pachysolen*, наприклад види *Pachysolen tannophilus*; під *Bretannomyces*, наприклад вид *Bretannomyces clausenii*; під *Pichia*, наприклад види *Pichia stipitis*; і під *Saccharophagus*, наприклад види *Saccharophagus degradans* (Philippidis, G.P., 1996, Cellulose bioconversion technology, Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212).

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, на даний час Lallemand), GERT STRAND® (доступні від Gert Strand AB, Швеція) і FERMOL® (доступні від DSM Specialties).

Бактерії, які можуть здійснювати ферментацію біомаси в етанол і інші продукти, включають, наприклад, *Zytopomonas mobilis* і *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, вище). Leschine et al. (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160) описали анаеробні, мезофільні, целюлолітичні бактерії з лісового ґрунту, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., які перетворюють целюлозу в етанол.

Ферментацію біомаси в етанол і інші продукти можна проводити з використанням певних типів термофільних або генетично сконструйованих мікроорганізмів, таких як види *Thermoanaerobacter*, включаючи *T. mathranii*, і види дріжджів, такі як види *Pichia*. Прикладом штаму *T. mathranii* є A3M4, описаний в Sonne-Hansen et al. (Applied Microbiology and Biotechnology 1993, 38, 537-541) або Ahring et al. (Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119).

Для ферментації або конверсії можна використовувати дріжджі і бактерії *Zytopomonas*. Оптимальне значення рН для дріжджів складає приблизно від рН 4 до рН 5, в той час як оптимальне значення рН для *Zytopomonas* складає приблизно від рН 5 до рН 6. Типовий час

ферментації складає приблизно від 24 до 96 годин при температурах в діапазоні від 26 до 40°C, однак термофільні мікроорганізми віддають перевагу більш високим температурам.

Ферменти, які руйнують біомасу, таку як целюлоза, до більш низькомолекулярних вуглеводовмісних матеріалів, таких як глюкоза, називають целюлолітичними ферментами або целюлазами; цей процес називається "оцукрюванням". Ці ферменти можуть являти собою комплекс ферментів, які діють синергічно, деградуючи кристалічну целюлозу. Приклади целюлолітичних ферментів включають: ендоглюканази, целобіогідролази і целобіази (β -глюкозидази). Наприклад, целюлозний субстрат спочатку гідролізується ендоглюканазами у випадкових областях, продукуючи олігомерні проміжні сполуки. Потім ці проміжні сполуки є субстратами для екзорозщеплюючих глюканаз, таких як целобіогідролаза, з утворенням целобіози, відщеплюваної від кінців полімеру целюлози. Целобіоза являє собою розчинний у воді зв'язаний β -1,4-зв'язком димер глюкози. Нарешті, целобіаза розщеплює целобіозу з утворенням глюкози.

Целюлаза здатна здійснювати деградацію біомаси і може мати грибне або бактеріальне походження. Придатні ферменти 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 целюлази, продуковані штамми, вибраними з видів *Humicola insolens* (перекласифікованого як *Scytalidium thermophilum*, див., наприклад, патент США № 4435307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachypenium*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum* 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. Целлюлолітичні ферменти також можна одержувати з *Chrysosporium*, переважно штаму *Chrysosporium lucknowense*. Крім того, можна використовувати *Trichoderma* (зокрема *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* і *Trichoderma koningii*), алкалофільні *Bacillus* (див., наприклад, патент США № 3844890 і EP 458162) і *Streptomyces* (див., наприклад, EP 458162).

Також можна використовувати целюлолітичні ферменти, продуковані з використанням рекомбінантної технології (див., наприклад, WO 2007/071818 і WO 2006/110891).

Використовувані целюлолітичні ферменти можна одержувати ферментацією вказаних штамів мікроорганізмів на живильному середовищі, що містить придатні джерела вуглецю і азоту і неорганічні солі, з використанням способів, відомих в даній галузі (див., наприклад, Bennett and LaSure, L. (eds.), *More Gene Manipulations in Fungi*, Academic Press, CA 1991). Придатні середовища доступні від комерційних постачальників і їх можна одержувати згідно з опублікованими складами (наприклад, в каталогах American Type Culture Collection). Діапазони температур і інші умови, придатні для вирощування і продукції целюлази, відомі в даній галузі (див., наприклад, Bailey and Ollis, *Biochemical Engineering Fundamentals*, McGraw-Hill Book Company, NY, 1986).

Обробку целюлози целюлазою звичайно проводять при температурах від 30 до 65°C. Целюлази активні в діапазоні pH приблизно від 3 до 7. Тривалість стадії оцукрювання може складати аж до 120 годин. Дозування целюлазного ферменту забезпечує досить високий рівень конверсії целюлози. Наприклад, відповідне дозування целюлази, як правило, складає від 5,0 до 50 одиниць фільтрувального паперу (FPU або ME) на грам целюлози. FPU є стандартною мірою і визначається і вимірюється згідно з Ghose (1987, *Pure and Appl. Chem.* 59:257-268).

У конкретних варіантах здійснення як ферментна система використовується ферментний комплекс ACCELERASE® 1000 в дозуванні 0,25 мл на грам субстрату. Ферментний комплекс ACCELERASE® 1000 являє собою коктейль з множини ферментів з множиною видів активності, головним чином екzogлюконази, ендоглюконази, геміцелюлази і бета-глюкозидази. Коктейль має мінімальну ендоглюконазну активність 2500 СМС О/г і мінімальну бета-глюкозидазну активність 400 рNPG О/г. pH коктейлю складає від приблизно 4,8 до приблизно 5,2. У інших конкретних варіантах здійснення використовується ферментна система являє собою суміш CELLUCLAST® 1.5L і Novozyme 188. Наприклад, на кожний грам субстрату можна використовувати 0,5 мл CELLUCLAST® 1.5L і 0,1 мл Novozyme 188. Коли є бажаною більш

висока геміцелюлазна (ксиланазна) активність, можна використовувати OPTIMASH® BG.

Газифікація

На доповнення до застосування піролізу для попередньої обробки сировини, піроліз також можна використовувати для переробки попередньо обробленої сировини для екстракції корисних матеріалів. Зокрема, можна використовувати форму піролізу, відому як газифікація, для одержання паливних газів, крім різних інших газоподібних, рідких і твердих продуктів. Для проведення газифікації попередньо оброблена сировина подається в камеру для піролізу і нагрівається до високої температури, як правило 700°C або більше. Використовувана температура залежить від ряду факторів, включаючи природу сировини і бажані продукти.

Також для сприяння газифікації в камеру для піролізу додають деякі кількості кисню (наприклад, як чистий газоподібний кисень і/або як повітря) і пари (наприклад, перегрітої пари). Ці сполуки реагують з вуглецевмісним матеріалом сировини в багатостадійній реакції з утворенням суміші газів, яка називається синтетичним газом (або "синтез-газом"). По суті, в ході газифікації, в камеру для піролізу подається обмежена кількість кисню для забезпечення згоряння частини матеріалу сировини з утворенням монооксиду вуглецю і генерування технологічного тепла. Потім технологічне тепло може бути використане для запуску другої реакції, яка перетворює додатковий матеріал сировини у водень і монооксид вуглецю.

На першій стадії реакції загалом, нагрівання матеріалу сировини приводить до вуглистих залишків, які можуть включати широку множину різних сполук на основі вуглеводнів. Можуть утворюватися певні леткі речовини (наприклад, певні газоподібні вуглеводневі матеріали), що приводить до зниження загальної маси матеріалу сировини. Потім, на другій стадії реакції, частина леткого матеріалу, яка утворюється на першій стадії, реагує з киснем в реакції горіння з утворенням як монооксиду вуглецю, так і діоксиду вуглецю. У цій реакції горіння вивільняється тепло, яке запускає третю стадію реакції. На третій стадії, діоксид вуглецю і пара (наприклад, вода) реагують з вуглистими залишками, що утворилися на першій стадії, з утворенням монооксиду вуглецю і газоподібного водню. Монооксид вуглецю також може реагувати з парою, в реакції конверсії водяної пари, з утворенням діоксиду вуглецю і додаткового газоподібного водню.

Газифікацію можна використовувати як основний процес для одержання продуктів безпосередньо із попередньо обробленої сировини, наприклад, для подальшого транспортування і/або продажу. Альтернативно або додатково, газифікацію можна використовувати як допоміжний процес для одержання палива для всієї системи переробки. Багатий воднем синтез-газ, який утворюється в процесі газифікації, можна спалювати, наприклад, для генерування електрики і/або технологічного тепла, яке може бути направлене на застосування в інших частинах системи переробки. У результаті загальна система переробки може бути щонайменше частково самозабезпечуваною. У процесі і/або після газифікації також можна одержати ряд інших продуктів, включаючи піролітичні масла і газоподібні речовини на основі вуглеводнів; їх можна розділяти і зберігати або транспортувати, якщо бажано.

Для газифікації попередньо обробленої сировини придатна множина різних камер для піролізу, включаючи камери для піролізу, описані в даному документі. Зокрема, системи реакторів з псевдозрідженим шаром, в яких попередньо оброблену сировину піддають флюїдизації в парі і кисні/повітрі, забезпечують відносно високу продуктивність і пряме виділення продуктів. Тверді вуглисті залишки, які залишаються після газифікації в системі з псевдозрідженим шаром (або в інших камерах для піролізу), можна спалювати для генерування додаткового технологічного тепла для запуску подальших реакцій газифікації.

ПЕРЕРОБКА ОБРОБЛЕНОЇ БІОМАСИ

Дистиляція

Після ферментації одержані текучі середовища можна піддавати дистиляції з використанням, наприклад, "бражної колонії" для відділення етанолу і інших спиртів від більшої частини води і залишкових твердих речовин. Пара, що виходить з бражної колонії, може являти собою 35 мас. % етанол, і він подається в ректифікаційну колону. Суміш практично азеотропного (92,5%) етанолу і води з ректифікаційної колонії можна очищати до чистого (99,5%) етанолу з використанням молекулярних сит парової фази. Осад бражних колоній може бути направлений на перший ступінь триступеневого випарника. Зворотний холодильник ректифікаційної колонії може забезпечити тепло для цього першого ступеня. Після першого ступеня тверді речовини можна відділяти з використанням центрифуги і сушити у обертовій сушарці. Частину (25%) продукту з центрифуги можна повторно використовувати для ферментації, а залишок може бути відправлений на другий і третій ступені випарника. Велика частина конденсату випарника може бути повернута в процес як досить чистий конденсат, де

його невелика частина відділяється на обробку відпрацьованої води для запобігання утворенню сполук з низькою температурою кипіння.

Обробка відпрацьованої води

Обробку відпрацьованої води використовують для мінімізації потреб в додатковій воді на установці шляхом переробки води для повторного застосування на установці. Обробка відпрацьованої води також може давати паливо (наприклад, відстій і біогаз), яке можна використовувати для підвищення загальної ефективності процесу продукції етанолу. Наприклад, як більш детально описано нижче, відстій і біогаз можна використовувати для генерування пари і електрики, які можна використовувати в різних виробничих процесах.

Відпрацьовану воду спочатку прокачують через сито (наприклад, решітку) для видалення великих частинок, які збираються в сміттевий контейнер. У деяких варіантах здійснення великі частинки відправляють на сміттєві звалища. Додатково або альтернативно, великі частинки спалюють для генерування пари і/або електрики, як детально описано нижче. Як правило, відстань в решітці складає від 1/4 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) (наприклад, 1/2 дюйма (1,3 см)).

Потім відпрацьована вода протікає в ємність для зрівноваження, де концентрація органічних сполук у відпрацьованій воді зрівноважується протягом часу відстоювання. Як правило, час відстоювання складає від 8 годин до 36 годин (наприклад, 24 години). У ємності розташований змішувач для перемішування вмісту ємності. У деяких варіантах здійснення для перемішування вмісту ємності використовують множину змішувачів, розташованих по всій ємності. У певних варіантах здійснення змішувач по суті перемішує вміст ємності для зрівноваження, так щоб умови (наприклад, концентрація і температура відпрацьованої води) по всій ємності були одноманітними.

Перший насос перекачує воду від ємності для зрівноваження через рідинно-рідинний теплообмінник. Теплообмінник регулюється (наприклад, шляхом контролю швидкості потоку текучого середовища через теплообмінник), так щоб відпрацьована вода, що виходить з теплообмінника, мала бажану температуру для анаеробної обробки. Наприклад, бажана температура для анаеробної обробки може складати від 40 до 60°C.

Після виходу з теплообмінника відпрацьована вода потрапляє в один або декілька анаеробних реакторів. У деяких варіантах здійснення концентрація відстою в кожному анаеробному реакторі є такою ж, як і загальна концентрація відстою у відпрацьованій воді. У інших варіантах здійснення анаеробний реактор має більш високу концентрацію відстою, ніж загальна концентрація відстою у відпрацьованій воді.

У кожному анаеробний реактор, що містить відпрацьовану воду, відмірюють живильний розчин, що містить азот і фосфор. Живильний розчин реагує з відстоєм в анаеробному реакторі з утворенням біогазу, який може містити 50% метану і має теплоту згоряння приблизно 12000 британських теплових одиниць, або Btu, на фунт (28000 кДж/кг). Біогаз виходить з кожного анаеробного реактора через вентиляційний отвір і потрапляє в колектор, де множина потоків біогазу об'єднується в єдиний потік. Компресор перекачує потік біогазу в паровий котел або двигун внутрішнього згоряння, як більш детально описано нижче. У деяких варіантах здійснення компресор також перекачує єдиний потік біогазу через каталізатор десульфуризації. Крім того або альтернативно, компресор може перекачувати єдиний потік біогазу через седиментаційну пастку.

Другий насос перекачує анаеробний вихідний потік з анаеробних реакторів в один або декілька аеробних реакторів (наприклад, реакторів для активного мулу). У кожному аеробному реакторі розташований аератор для перемішування анаеробного вихідного потоку, відстою і кисню (наприклад, кисню, що міститься в повітрі). У кожному аеробному реакторі окислення клітинного матеріалу в анаеробному вихідному потоці приводить до продукції діоксиду вуглецю, води і аміаку.

Аеробний вихідний потік переміщується (наприклад, за допомогою сили тяжіння) в сепаратор, де від обробленої води відділяється відстій. Частина відстою повертається в один або декілька аеробних реакторів для створення підвищеної концентрації відстою в аеробних реакторах, тим самим сприяючи аеробному руйнуванню клітинного матеріалу у відпрацьованій воді. Конвеєр видаляє надлишок відстою з сепаратора. Як більш детально описано нижче, надлишок відстою використовується як паливо для генерування пари і/або електрики.

Оброблена вода викачується з сепаратора у відстійник. Тверді речовини, дисперговані в обробленій воді, осідають на дно відстійника і згодом віддаляються. Після періоду відстоювання оброблену воду викачують з відстійника через фільтр для тонкого очищення для видалення яких-небудь додаткових твердих речовин, що залишаються у воді. У деяких варіантах здійснення в оброблену воду додають хлор для знищення патогенних бактерій. У деяких

варіантах здійснення для подальшого очищення обробленої води використовують один або декілька способів фізико-хімічної сепарації. Наприклад, оброблену воду можна прокачувати через реактор для абсорбції вугіллям. Як інший приклад, оброблену воду можна прокачувати через реактор зворотного осмосу.

5 Спалювання відходів

Продукція спирту з біомаси може приводити до утворення різних потоків побічних продуктів, придатних для генерування пари і електрики для застосування в інших частинах установки. Наприклад, пару, згенеровану при спалюванні потоків побічних продуктів, можна використовувати в процесі дистиляції. Як інший приклад, електрику, згенеровану спалюванням

10 потоків побічних продуктів, можна використовувати для живлення генераторів електронних пучків і ультразвукових перетворювачів, використовуваних в попередній обробці.

Побічні продукти, використовувані для генерування пари і електрики, утворюються у множині джерел протягом всього процесу. Наприклад, анаеробне розщеплення відпрацьованої води дає біогаз з високим вмістом метану і невелику кількість стічної біомаси (відстою). Як

15 інший приклад, тверді речовини після дистиляції (наприклад, неконвертований лігнін, целюлоза і геміцелюлоза, що залишаються після попередньої обробки і основних процесів) можна використовувати як паливо.

Біогаз відводиться до двигуна внутрішнього згоряння, сполученого з електричним генератором, для генерування електрики. Наприклад, біогаз можна використовувати як

20 джерело палива для двигуна для природного газу з електрозапаленням. Як інший приклад, біогаз можна використовувати як джерело палива для двигуна для природного газу з прямим уприскуванням. Як інший приклад, біогаз можна використовувати як джерело палива для турбіни внутрішнього згоряння. Додатково або альтернативно, двигун внутрішнього згоряння може бути адаптований для комбінованої конфігурації для виробництва електричної і теплової

25 енергії. Наприклад, скидне тепло від двигунів внутрішнього згоряння можна використовувати для забезпечення гарячої води або пари по всьому виробництву.

Відстій і тверді речовини після дистиляції можна спалювати для нагрівання води, що протікає через теплообмінник. У деяких варіантах здійснення вода, що протікає через теплообмінник, випарюється і перегрівається з утворенням пари. У певних варіантах здійснення

30 пару використовують в реакторі для попередньої обробки і при теплообміні в процесах дистиляції і випарювання. Додатково або альтернативно, пара розширюється, живлячи багатоступеневу парову турбіну, сполучену з електричним генератором. Пара, що виходить з парової турбіни, конденсується охолоджувальною водою і повертається в теплообмінник для повторного нагрівання до пари. У деяких варіантах здійснення швидкість потоку води через

35 теплообмінник контролюється для забезпечення заданого вироблення електрики з парової турбіни, сполученої з електричним генератором. Наприклад, в теплообмінник можна додавати воду, щоб забезпечити роботу парової турбіни вище порогових умов (наприклад, турбіна обертається досить швидко для обертання електричного генератора).

У той час як були описані деякі варіанти здійснення, можливі інші варіанти здійснення.

40 Як приклад, в той час як описано, що біогаз відводиться в двигун внутрішнього згоряння, сполучений з електричним генератором, в певних варіантах здійснення біогаз або деяку його частину можна пропускати через установку для риформінгу палива для продукції водню. Потім водень перетворюється в електрику за допомогою паливного елемента.

Як інший приклад, в той час як описано, що біогаз спалюється окремо від відстою і твердих речовин після дистиляції, в певних варіантах здійснення деякі або всі стічні побічні продукти можна спалювати разом з утворенням пари.

ПРОДУКТИ/СПІВПРОДУКТИ

У деяких варіантах здійснення даний винахід стосується матеріалів, одержаних з використанням способів, описаних в даному документі. У деяких випадках такі матеріали можна

50 використовувати за відсутності матеріалів, що додаються до біомаси до або після переробки, наприклад матеріалів, які в природних умовах не присутні в біомасі. У таких випадках матеріали будуть містити матеріали, що зустрічаються в природі, наприклад, що походять з біомаси. Альтернативно або додатково, матеріали, одержані з використанням способів, описаних в даному документі, можна комбінувати з іншими природними і/або синтетичними матеріалами,

55 наприклад матеріалами, які в природних умовах не присутні в біомасі.

Як описано вище, в деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для конвертування (наприклад, ферментації) біомаси в енергетичний продукт (наприклад, спирт, такий як етанол або вуглеводень) і/або інші продукти, які утворюються внаслідок процесу конверсії (наприклад, органічні кислоти). У таких випадках на

60 біомасу впливають умовами, придатними для такої конверсії. Ілюстративні умови можуть

включати, наприклад, щонайменше біомасу і один або декілька мікроорганізмів, здатних конвертувати біомасу в енергію (наприклад, спирт) в умовах, придатних для функціонування організмів. Процесу конверсії можна дозволяти протікати до тієї міри, коли щонайменше частина біомаси конвертована в енергетичні (наприклад, етанол) і/або інші продукти, які утворюються внаслідок конверсії (наприклад, як описано нижче), і/або до тієї міри, коли всі (наприклад, по суті всі) з матеріалів конвертовані в енергетичні (наприклад, етанол) і/або інші продукти, які утворюються внаслідок конверсії. Наприклад, щонайменше приблизно 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 98, 99, 99,5 або 100% матеріалів, підданих умовам, придатним для ферментації, конвертуються в енергетичні (наприклад, етанол) і/або інші продукти, які утворюються внаслідок конверсії.

Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації біомаси, наприклад для модифікації (наприклад, підвищення, зниження або збереження) розчинності вихідних матеріалів, для зміни структури, наприклад для функціоналізації, вихідних матеріалів і/або для зміни (наприклад, зменшення) молекулярної маси і/або кристалічності відносно вихідного матеріалу. Такі способи можна здійснювати разом або по окремі. Наприклад, способи, описані в даному документі, можна використовувати для конвертування частини біомаси в енергію. Способи, описані в даному документі, також можна використовувати для модифікації (наприклад, підвищення, зниження або збереження) розчинності, зміни структури, наприклад функціоналізації, і/або зміни (наприклад, зменшення) молекулярної маси і/або кристалічності біомаси, або навпаки.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або підвищення доступності, наприклад, в порівнянні з непереробленими матеріалами біомаси) одного або декількох компонентів, що містяться в непереробленому матеріалі біомаси (наприклад, вихідному матеріалі). Ілюстративні компоненти, які можна одержувати (наприклад, екстрагувати, виділяти і/або підвищувати доступність (наприклад, в порівнянні з непереробленим матеріалом біомаси)), включають, але не обмежуються ними, цукор (наприклад, 1,4-двоосновні кислоти (наприклад, янтарну кислоту, фумарову кислоту і яблучну кислоту), 2,5-фурандидкарбонові кислоти, 3-гідроксипропіонову кислоту, аспарагінову кислоту, глюкарову кислоту, глутамінову кислоту, ітаконову кислоту, 3-гідроксипропіонову кислоту, аспарагінову кислоту, левулінову кислоту, 3-гідроксибутиролактон, гліцерин, сорбіт і/або ксиліт/арабіт), декстрини, циклодекстрини, амілазу, амілопектин, макуху, білки, амінокислоти, пептиди, нуклеїнові кислоти, жири ліпідів, жирні кислоти, глютен, підсолоджувачі (наприклад, глюкозу), спирти цукрів (наприклад, арабіт, ксиліт, рибіт, маніт, сорбіт, ізомальтит, мальтит і лактит), олії (наприклад, тригліцеридні рослинні олії (наприклад, соєву олію, пальмову олію, рапсову олію, соняшникову олію, арахісову олію, бавовняну олію, пальмоядрову олію, оливкову олію), кукурудзяну олію, вівсяну олію, горіхову олію і пальмову олію)), мінерали, вітаміни, токсини і інші хімічні речовини, золу і флаваноїди. Такі компоненти можна використовувати в різних застосуваннях, описаних нижче, наприклад як індивідуальні компоненти, в комбінації з одним або декількома додатковими компонентами, в комбінації з переробленою і/або непереробленою біомасою і/або в комбінації з одним або декількома додатковими компонентами, що не одержуються (наприклад, екстрагуються, виділяються і/або піддаються способам підвищення біодоступності) з біомаси. Способи одержання одного або декількох з цих компонентів відомі в даній галузі.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для збільшення доступності одного або декількох компонентів, що містяться в біомасі (наприклад, непереробленій і/або частково переробленій біомасі). Компоненти з підвищеною доступністю можна легше одержувати (наприклад, екстрагувати і/або виділяти), легше використовувати і/або вони можуть бути більш доступними для тварини (наприклад, засвоюваними або всмоктуваними у тварини). Компоненти з підвищеною доступністю можуть включати, наприклад, компоненти, які зустрічаються в біомасі в природних умовах, і/або компоненти, які утворюються з використанням способів, описаних в даному документі (наприклад, поперечнозшиті сполуки, низькомолекулярні сполуки). Такі компоненти можуть підвищувати цінність біомаси. Наприклад, низькомолекулярні сполуки можуть легше гідролізуватися в шлунку, ніж неперероблена біомаса. Таким чином, біомасу, що містить більш доступні низькомолекулярні сполуки, можна використовувати як цінне харчове джерело, наприклад для тварин або комах, або для застосування в агрономії, аквакультури, наприклад, в розведенні риб, водних мікроорганізмів, водних рослин, морської трави і водоростей.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для стерилізації біомаси для того, щоб забезпечити придатність матеріалів для вживання тваринами і/або людиною (наприклад, вживання всередину або імплантації), комахами, або для

застосування в агрономії, аквакультури, наприклад в розведенні риб, водних мікроорганізмів, водних рослин, морської трави і водоростей. У деяких варіантах здійснення обробка целюлозного матеріалу опроміненням забезпечує стерильність біомаси і, таким чином, придатність для вживання тваринами і/або людиною (наприклад, для вживання всередину або імплантації). Також опромінену целюлозу можна використовувати в інших продуктах або співпродуктах.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки біомаси в матеріал, призначений для вживання (наприклад, вживання всередину або імплантації) людиною і/або тваринами, що не є людиною. Як правило, такі матеріали не повинні по суті містити інфекційного матеріалу (наприклад, патогенного і/або непатогенного матеріалу), токсинів і/або інших матеріалів (наприклад, спор бактерій і грибів, комах і личинок), які можуть бути шкідливими для людини і/або тварини. Способи, відомі в даній галузі і/або описані в даному документі, можна використовувати для видалення, інактивації і/або нейтралізації інфекційного матеріалу (наприклад, патогенного і/або непатогенного матеріалу) і/або токсинів, які можуть бути шкідливими для людини і/або тварин, або які, як правило, небажані в матеріалі, призначеному для застосування у людини і/або тварин. Наприклад, способи можна використовувати для видалення, інактивації і/або нейтралізації інфекційного матеріалу, який може бути присутнім в біомасі. Такі матеріали включають, наприклад, патогенні і непатогенні бактерії, віруси, гриби, паразити і пріони (наприклад, інфекційні білки). У деяких випадках способи, описані в даному документі, можна використовувати для видалення, інактивації і/або нейтралізації токсинів, наприклад бактеріальних токсинів і токсинів рослин. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для видалення, інактивації і/або нейтралізації матеріалів, які можуть бути присутніми в біомасі, які не обов'язково є шкідливими, але які є небажаними в матеріалах, що підлягають застосуванню у людини і/або тварин або в агрономії або аквакультури. Ілюстративні матеріали включають, але не обмежуються ними, спори бактерій і грибів, комах і личинок.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для вироблення продуктів і співпродуктів і продуктів біоконверсії, описаних в даному документі, в несприятливих умовах. Такі умови можуть включати умови, які являють собою просторові обмеження і/або екстремальні умови навколишнього середовища, наприклад області з надмірним теплом або холодом, області з надмірною радіацією, області з надмірними забруднювачами і/або області з обмеженим постачанням киснем або сонячним світлом. У деяких варіантах здійснення такі умови можуть включати, але не обмежуватися ними, наприклад, борт космічного корабля, борт космічних станцій (наприклад, в космосі), борт підводних човнів (наприклад, атомних підводних човнів) і інших морських суден або барж, або платформ, призначених для того, щоб залишатися в морі протягом тривалих періодів часу, підводні об'єкти (наприклад, цивільні і/або військові підводні об'єкти), умови пустелі, полярні умови, умови негативних температур (наприклад, в зонах багаторічної мерзлоти), умови на височинах (наприклад, де постачання кисню може бути обмежене і/або існують екстремальні температури) і віддалене місцеположення (наприклад, автономні бази).

У деяких варіантах здійснення продукти і/або співпродукти, описані в даному документі, наприклад, одержані шляхом обробки біомаси з використанням способів, описаних в даному документі, можуть являти собою, наприклад, тверді речовини (наприклад, частинки (наприклад, плівки), грануляти і/або порошки), напівтверді речовини, рідини, гази, пари, гелі їх комбінації.

Спирти

Спирти, продуковані з використанням матеріалів, описаних в даному документі, можуть включати, але не обмежуватися ними, моногідроксиспирт, наприклад етанол, або полігідроксиспирт, наприклад етиленгліколь або гліцерин. Приклади спиртів, які можна продукувати, включають, але не обмежуються ними, метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, наприклад, н-, втор- або трет-бутанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, гліцерин або суміші цих спиртів.

У деяких варіантах здійснення спирти, продуковані з використанням способів обробки, описаних в даному документі, можна використовувати для продукції придатних до вживання напоїв.

Вуглеводні

Вуглеводні включають ароматичні вуглеводні або арени, алкани, алкени і алкіни. Ілюстративні вуглеводні включають метан, етан, пропан, бутан, ізобутен, гексан, гептан, ізобутан, октан, ізооктан, нонан, декан, бензол і толуол.

Органічні кислоти

Органічні кислоти, продуковані з використанням способів і матеріалів, описаних в даному

документі, можуть включати монокарбонові кислоти або полікарбонові кислоти. Приклади органічних кислот включають мурашину кислоту, оцтову кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, валеріанову кислоту, капронову кислоту, пальмітинову кислоту, стеаринову кислоту, щавлеву кислоту, малонову кислоту, янтарну кислоту, глутарову кислоту, олеїнову кислоту, ліноленову кислоту, гліколеву кислоту, молочну кислоту, γ -гідроксимасляну кислоту або суміші цих кислот.

Продукти харчування

Як описано в даному документі, даний винахід стосується способів, придатних для модифікації біомаси, наприклад, шляхом модифікації (наприклад, підвищення, зниження або збереження) розчинності вихідних матеріалів, зміни структури (наприклад, функціоналізації) вихідних матеріалів, і/або зміни (наприклад, зниження) молекулярної маси і/або кристалічності відносно вихідного матеріалу. Способи можна використовувати для одержання матеріалів з властивостями, які можуть бути сприятливими для застосування як продукти харчування або при одержанні продуктів харчування. Наприклад, способи можна використовувати для одержання матеріалу з поліпшеною (наприклад, підвищеною або зниженою) розчинністю, наприклад, в порівнянні з вихідним матеріалом, який можна використовувати як більш добре всмоктуваний продукт. Підвищену розчинність можна забезпечувати, наприклад, шляхом диспергування (наприклад, розчинення) неперероблених і перероблених матеріалів в придатному розчиннику, видалення нерозчиненого матеріалу, детекції матеріалів і/або певних компонентів матеріалів (наприклад, цукрів) і порівняння рівнів виявлених матеріалів в перероблених і неперероблених матеріалах. У деяких випадках розчинник, що містить матеріали, можна модифікувати, наприклад, шляхом нагрівання або корекції рН.

Альтернативно або додатково, способи можна використовувати для одержання матеріалу з більш високою поживною цінністю (наприклад, більш високою енергією (наприклад, більш доступною для перетравлювання харчовою енергією) і/або доступністю живильних речовин), коли матеріал вживається твариною, наприклад, в порівнянні з вихідним матеріалом або непереробленою біомасою. Такі способи не обов'язково збільшать загальну кількість енергії або живильних речовин, присутніх у встановленій кількості (наприклад, масі) конкретного типу переробленого матеріалу в порівнянні з тією ж кількістю і типом непереробленої біомаси. Замість цього, способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення поживної цінності (наприклад, доступність енергії і/або однієї або декількох живильних речовин) у встановленій кількості (наприклад, масі) конкретного типу переробленої біомаси в порівнянні з тією ж кількістю і типом непереробленої біомаси.

Підвищення доступності калорійності їжі в конкретному типі біомаси можна використовувати для підвищення вживання метаболізованої енергії (MEI) цієї біомаси. Способи вимірювання калорійності їжі відомі в даній галузі. MEI, як правило, обчислюють множенням кількості кілокалорій або кілоджоулів, що містяться в компоненті їжі, на 85%. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення MEI біомаси.

Способи порівняння MEI переробленої і непереробленої біомаси можуть включати, наприклад, годування рівними кількостями переробленої або непереробленої біомаси щонайменше двох окремих груп з однієї або декількох тварин і вимірювання ростової відповіді тварин.

Доступність живильних речовин можна оцінювати проведенням балансового дослідження. Протоколи проведення балансових досліджень відомі в даній галузі. Наприклад, в переробленій і/або непереробленій біомасі можна визначати загальні рівні живильних речовин. Рівними кількостями переробленої або непереробленої біомаси можна годувати щонайменше дві різні групи з однієї або декілька тварин. Потім визначають втрати з екскрементами однієї або декількох живильних речовин протягом заданого періоду часу. Підвищену доступність живильних речовин визначають як більш низькі кількості однієї або декількох живильних речовин в екскрементах тваринних. Альтернативно або додатково, доступність живильних речовин можна оцінювати шляхом вимірювання і порівняння рівнів однієї або декількох живильних речовин в крові тварин, яких годували переробленою і непереробленою біомасою.

У деяких варіантах здійснення поживну цінність можна збільшувати шляхом збільшення засвоюваності одного або декількох з: енергії, забезпечуваної харчуванням, вуглеводів, цукрів, білків, жирів (насичених, мононенасичених і поліненасичених), холестерину, харчових волокон, вітамінів (наприклад, вітаміну А, Е, С, В6, В12, каротину, тіаміну, рибофлавіну і ніацину), мінералів (наприклад, кальцію, фосфору, магнію, заліза, цинку, міді, калію, селену і натрію) і масел, коли тварина вживає біомасу.

Як правило, способи, описані в даному документі, можна вибирати і/або оптимізувати для

вибору способу або комбінації способів, які приводять до більш розчинного, засвоюваного і/або всмоктуваного матеріалу, наприклад, з бажаною доступністю живильних речовин (наприклад, більш високою доступністю живильних речовин (наприклад, білків, амінокислот, вуглеводів, мінералів, вітамінів, жирів, ліпідів і масел), ніж у вихідному непереробленому матеріалі), які можна використовувати у людини і/або тварин як харчовий продукт. Оскільки матеріали біомаси є легкодоступними і недорогими, матеріали, одержані такими способами, забезпечать економічні продукти харчування і знизять відходи.

У деяких варіантах здійснення матеріали і способи, описані в даному документі, можна використовувати для вироблення продуктів харчування, наприклад сільськогосподарських продуктів харчування і продуктів харчування, придатних для вживання ссавцями, птахами і/або рибами. Такі тварини включають, але не обмежуються ними, тварин для виробництва харчових продуктів, домашніх тварин, тварин зоопарків, лабораторних тварин і/або людину.

У деяких варіантах здійснення матеріали, продуктовані способами, описаними в даному документі, які призначені для застосування як харчові продукти (наприклад, у людини і/або тварин), можуть бути додатково переробленими, наприклад гідролізованими. Способи гідролізу відомі в даній галузі і включають, наприклад, застосування ферментів, кислот і/або основ для зменшення молекулярної маси сахаридів. У деяких варіантах здійснення продукти харчування, одержувані способами, описаними в даному документі, можуть включати ферменти (наприклад, сухі ферменти, активні ферменти і/або ферменти, що вимагають активації).

У деяких варіантах здійснення матеріали, одержувані способами, описаними в даному документі, які призначені для застосування як продукти харчування (наприклад, у людини і/або тварин), можна додатково переробляти для підвищення стерильності матеріалів і/або видалення, інактивації і/або нейтралізації матеріалів, які можуть бути присутніми в біомасі, наприклад інфекційного матеріалу (наприклад, патогенного і/або непатогенного матеріалу), токсинів і/або інших матеріалів (наприклад, спор бактерій і грибів, комах і личинок). Як правило, способи, описані в даному документі, можна вибирати і оптимізувати для забезпечення оптимального видалення, інактивації і/або нейтралізації матеріалів, які можуть бути небажаними.

Корма для тварин

Щорічно по всьому світу продукується понад 600 мільйонів тонн кормів для тварин з щорічним рівнем зростання продукції приблизно 2%. Сільське господарство є одним з найбільш великих споживачів кормів для тварин, а фермери США витрачають більше 20 мільярдів доларів за рік на сільськогосподарські корми для тварин, призначених для продукції їжі. Інші споживачі кормів включають, наприклад, власників домашніх тварин, зоопарки і лабораторії, які тримають тварин для наукових досліджень.

Як правило, корм для тварин повинен задовольняти конкретні вимоги для даної тварини, або перевершувати їх, наприклад, для підтримання або поліпшення здоров'я конкретного типу або виду тварини, забезпечення росту даної тварини (наприклад, збільшення маси тканин) і/або для стимуляції продукції продуктів. Поліпшені корми для тварин (наприклад, більш розчинні, всмоктувані і/або засвоювані корми) забезпечують або стимулюють ці ефекти з використанням меншої кількості корму і/або при більш низьких витратах.

Використовувані на даний час вихідні матеріали в комерційно продуктованих кормах включають кормове зерно (наприклад, кукурудзу, сою, сорго, овес і ячмінь). Кормова промисловість є найбільш великим покупцем кукурудзи, кормового зерна і соєвого борошна в США. Однак, в зв'язку із зростаючою ціною на кормове зерно, таке як кукурудза, є бажаними більш дешеві альтернативи. Найбільш широкодоступним кормом є біомаса, наприклад целюлозний матеріал. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення доступності живильних речовин в одному з цих матеріалів, наприклад, для підтримання або поліпшення здоров'я конкретного типу або виду тварини, стимуляції росту даної тварини (наприклад, збільшення маси тканин) і/або для стимуляції продукції продуктів харчування. Низьку доступність живильних речовин звичайно використовуваних кормів (наприклад, сіна і трав) часто пов'язують з високим вмістом целюлози, геміцелюлози і лігніну в такому матеріалі. На відміну від людей, які не можуть перетравлювати целюлозу, трав'яні тварини, наприклад жуйні тварини, здатні перетравлювати целюлозу, щонайменше частково, за допомогою процесу, відомого як пережовування жуйки. Однак цей процес є недостатнім і вимагає багатьох раундів зригування. Наприклад, жуйні тварини перетравлюють тільки 30-50% целюлози і геміцелюлози. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення доступності живильних речовин або поживної цінності будь-яких з цих матеріалів, наприклад, для підтримання або поліпшення здоров'я конкретного типу або виду тварини, стимуляції росту

даної тварини (наприклад, збільшення маси тканин) і/або для стимуляції продукції продуктів харчування. У способах, описаних в даному документі, використовуються знижені кількості кормів, при більш низьких витратах і/або з меншою кількістю відходів.

5 Як правило, підвищення доступності живильних речовин в кормах для тварин забезпечує зниження кількості корму, необхідного для годування тварини, щоб тварина одержала ту ж кількість енергії. Отже, для тварини потрібна менша кількість корму, що, таким чином, забезпечує більш економічний корм.

10 Для підвищення доступності живильних речовин корму здійснювали різні способи з обмеженим успіхом. Такі способи включають застосування ферментів, таких як целюлозні ферменти, для руйнування целюлозного матеріалу на олігосахариди з більш коротким ланцюгом, які легше перетравлюються. Хоч цю практику і використовують в Європі і Австралії, вона є дорогою і її нечасто використовують в країнах, що розвиваються. Інші способи включають видалення соломи для запобігання втраті листя, видалення повітря, фізичну обробку матеріалу (наприклад, ущільнення целюлозного матеріалу, зниження розміру частинок і тонке подрібнення), хімічну обробку і переформування. Крім того, корми, що складаються, головним чином, з целюлозного матеріалу, часто доповнюють живильними системами (наприклад, добавки для попереднього змішування). Ці живильні системи, як правило, призначені для забезпечення потреб в їжі даної тварини. Незважаючи на гарантію того, що тварини одержують необхідні живильні речовини, в таких системах целюлозний матеріал використовується неефективно.

20 Способи, описані в даному документі, забезпечують способи підвищення доступності живильних речовин або поживної цінності біомаси (наприклад, шляхом модифікації (наприклад, підвищення, зниження або збереження) розчинності біомаси і/або зміни структури (наприклад, функціоналізації) вихідних матеріалів, і/або зміни (наприклад, зниження) молекулярної маси і/або кристалічності), як описано вище, тим самим одержуючи більш цінні корми. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення доступності живильних речовин біомаси шляхом руйнування целюлозного матеріалу (наприклад, целюлози і/або геміцелюлози) на сахариди з більш коротким ланцюгом і/або моносахариди. Шляхом підвищення доступності живильних речовин біомаси, ці способи 30 приводять до більш ефективного корму, який можна використовувати для підтримання або поліпшення здоров'я конкретного типу або виду тварини, стимуляції росту даної тварини (наприклад, збільшення маси тканин) і/або для стимуляції продукції продуктів харчування.

У деяких варіантах здійснення корисний корм для тварин може включати частково перероблену біомасу, наприклад біомасу, роздроблену з використанням способів, описаних в даному документі. Така частково перероблена біомаса може легше гідролізуватися в шлунку тварини.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки біомаси для одержання матеріалів, описаних в даному документі. Ці матеріали можуть включати, але не обмежуватися ними, наприклад, полісахариди довжиною більше 1000 40 сахаридних елементів; приблизно 1000 сахаридних елементів; приблизно 800-900 сахаридних елементів; приблизно 700-800 сахаридних елементів; приблизно 600-700 сахаридних елементів; приблизно 500-600 сахаридних елементів; приблизно 400-500 сахаридних елементів; приблизно 300-400 сахаридних елементів; приблизно 200-300 сахаридних елементів; приблизно 100-200 сахаридних елементів; 100, 90, 80, 70, 60, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 45 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 і 1 сахаридний елемент.

У деяких варіантах здійснення способи приводять до утворення дисахаридів (наприклад, сахарози, лактози, мальтози, трегалози і целобіози). У деяких варіантах здійснення способи приводять до утворення моносахаридів (наприклад, глюкози (декстрози), фруктози, галактози, ксилози і рибози). Ці молекули з більш коротким ланцюгом легше всмоктуються у тварини, що, тим самим підвищується доступність живильних речовин біомаси. Отже, способи і матеріали, описані в даному документі, можна використовувати як корм або при продукції корму.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати як корм, наприклад сільськогосподарський корм і/або корм, придатний для вживання ссавцями, птахами і/або рибами. Альтернативно або додатково, способи, описані в 55 даному документі, можна використовувати для переробки вихідного матеріалу, придатного для застосування як корму для тварин або в кормі для тварин.

Матеріали, які можуть бути ефективно перероблені з використанням способів, описаних в даному документі, включають целюлозні і лігноцелюлозні матеріали, наприклад продукти орних земель, сільськогосподарські культури, трави, рослини і/або кормове зерно, наприклад, 60 включаючи, але не обмежуючись ними, рослинний матеріал (наприклад, грубі корми, такі як

люцернове борошно, сіно, сіно бермудської прибережної трави, зубрівка запашна, рослина кукурудзи і сіно сої), зерна (наприклад, ячмінь, кукурудза (включаючи натуральну і генетично модифіковану кукурудзу), овес, рис, сорго і пшениця), білкові продукти рослин (наприклад, борошно каноли, макуха і борошно насіння бавовни, сафлорове борошно і соєві (включаючи натуральну і генетично модифіковану сою) корм і борошно), побічні продукти переробки зерна (наприклад, продукти з сухої барди, висушене пивне зерно, глютен кукурудзи, макуху і борошно зародків сорго, шкірку арахісового горіха і пшеничні висівки), плоди і побічні продукти плодів (наприклад, висушену цитрусову пульпу, яблучну макуху і пектинову пульпу), меляси (наприклад, бурячні, цитрусові, крохмальні і тростинні меляси), лушпиння мигдалю, розтерту шкаралупу, лушпиння гречки, бобові і побічні продукти бобових, і побічні продукти інших культур. Інші вихідні матеріали включають, але не обмежуються ними, люцерну, ячмінь, лядвенець, капусту (наприклад, капусту кочанну, капусту городню, насіння рапсу (канолу), брукву (шведську ріпу) і ріпу), конюшину (наприклад, конюшину червоно-біла, червону конюшину, конюшину підземну і білу конюшину), трави (наприклад, французький райграс високий, вівсяницю, бермудську траву, костер, вівсяницю, тонконіг луговий, ежу збірну, плевели і тимофіївку лугову), маїс (кукурудзу), щетинник, просо, сорго і сою. У деяких варіантах здійснення вихідний матеріал може являти собою відходи тваринництва (наприклад, відходи жуйних тварин) або відходи людини.

У деяких варіантах здійснення корми містять тільки матеріали, одержані з використанням способів, описаних в даному документі. Альтернативно або додатково, корми містять додаткові вихідні матеріали (включаючи вихідні матеріали, не оброблені з використанням способів, описаних в даному документі) і добавки. Склад корму може бути таким, щоб він задовольняв потреби даної тварини, наприклад, для підтримання або поліпшення здоров'я конкретного типу або виду тварини, для стимуляції росту даної тварини, збільшення маси тканин і/або для стимуляції продукції продуктів харчування. У деяких разях корм можна виготовляти, щоб він задовольняв потреби даної тварини при найменшій вартості ("раціон найменшої вартості"). Способи визначення складу корму і раціону найменшої вартості добре відомі фахівцям в даній галузі (див., наприклад, Pesti and Miller, Animal Feed Formulation: Economic and Computer Applications (Plant and Animal Science), Springer Publishing, February 28, 1993 і web-адреса www.liveinformatics.com).

Додаткові вихідні матеріали і добавки, які можна ефективно комбінувати з матеріалом, одержаним з використанням способів, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, продукти тваринництва (наприклад, м'ясо тварин, кормову шквару, м'ясне і кісткове борошно, пташине борошно, борошно з побічних продуктів тваринництва, суху кров тварин, кров'яне борошно, борошно з пор'я, борошно з ячної шкаралупи, суцільного гідролізованого птаха, гідролізовану вовну і кістковий мозок), відходи тваринництва, морепродукти і їх побічні продукти (наприклад, криль, частини риби і рибне борошно, борошно з рибних відходів, частини крабів і крабове борошно, частини креветок і креветкове борошно, риб'ячий жир, борошно з печінки і залоз риб, і інші рибні побічні продукти), молочні продукти (наприклад, сухе коров'яче молоко, казеїн, продукти з молочної сироватки і сухий сир), жири і масла (наприклад, тваринний жир, рослинний жир або масло і гідролізовані жири), харчові відходи ресторанів (наприклад, харчові відходи з ресторанів, пекарень і кафетеріїв) і забруднені/зіпсовані продукти, оброблені для знищення патогенів.

Інші добавки включають антибіотики (наприклад, тетрацикліни, макроліди, фторхінолони і стрептограміни), смакові добавки, геркулес для пивоваріння, побічні продукти виробництва лікарських засобів (наприклад, використаний міцелій і продукти ферментації), мінерали і мікроелементи (наприклад, кістяне вугілля, карбонат кальцію, крейдовий камінь, солі заліза, солі магнію, борошно з продигових раковин і сульфати), протеїнізовані мінерали (наприклад, протеїнізовані селен і хром), вітаміни (наприклад, вітамін А, вітамін D, вітамін B12, ніацин і бетаїн), прямі харчові організми/пробіотики (наприклад, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*, *Bifidobacterium animalis*, *B. bifidum*, *Enterococcus faecium*, *Aspergillus oryzae*, *Lactobacillus acidophilus*, *L. bulgaricus*, *L. planetarium*, *Streptococcus lactis* і *Saccharomyces cerevisiae*), пребіотики (наприклад, манан-олігосахариди (MOS), фруктоолігосахариди і змішаний олігодекстран), смакові добавки (наприклад, концентрат гелю з алое, імбир, стручковий перець і фенхель), ферменти (наприклад, фітазу, целюлазу, лактазу, ліпазу, пепсин, каталазу, ксиланазу і пектиназу), оцтову кислоту, сірчану кислоту, солі алюмінію, декстрини, гліцерин, бджолиний віск, сорбіт, рибофлавін, консерванти (наприклад, бутильований гідроксіанізол і бісульфіт натрію), нутрицевтики (наприклад, трав'яні і ботанічні продукти), амінокислоти, запасний білок, сечовину, меляси, жирні кислоти, (наприклад, оцтову, пропіонову і масляну кислоту) і модифікатори метаболізму (наприклад, соматотропіни і адренергічні агоністи). У

деяких випадках матеріали, продукуювані з використанням способів, описаних в даному документі, можна комбінувати або включати в блок з сечовини, меляси і мінералів (UMMB).

Корми, виготовлені з використанням матеріалів, описаних в даному документі, можуть знаходитися у формі, придатній для вживання, наприклад, даною твариною. У деяких випадках корм може бути твердим. Альтернативно або додатково, корм може бути в рідкій формі, наприклад корм може бути у формі рідкої суспензії або розчину в придатному розчиннику. Ілюстративні форми включають, але не обмежуються ними, тверді форми, такі як порошки, таблетки, мінеральні блоки, гранули, брикети і суміші непереробленого вихідного матеріалу (наприклад, трави) і матеріалу, переробленого з використанням способів, описаних в даному документі.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, може включати (наприклад, домішувати) в корм фермер, наприклад, для місцевого використання і/або дрібносерійного поширення. У таких випадках матеріали, описані в даному документі, можуть бути надані фермеру в упакованій формі, наприклад у формі, яка придатна для включення в корм. Альтернативно або додатково, матеріали, описані в даному документі, може включати (наприклад, домішувати) в корм виробник корму, наприклад, для великомасштабного поширення. У таких випадках матеріали, описані в даному документі, можуть бути надані виробнику корму у формі, яка придатна для включення в корм. Альтернативно або додатково, матеріали, описані в даному документі, з вихідного матеріалу можна одержувати в регіоні, в якому виготовляється корм.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна поширювати і вони можуть вживатися твариною окремо за відсутності яких-небудь додаткових вихідних матеріалів і/або добавок.

У деяких варіантах здійснення, перед застосуванням як продукту живлення, потрібна подальша переробка матеріалів. Наприклад, для видалення вологи з проміжних продуктів ферментації можна використовувати сушарку для полегшення зберігання, обробки і підвищення терміну придатності. Додатково або альтернативно, матеріали можна розтирати до розміру дрібних частинок на млині з нержавіючої сталі для одержання схожої на борошно речовини.

Як правило, кормами на основі біомаси звичайно годують тільки жуйних тварин, які здатні, щонайменше частково, перетравлювати целюлозу. Оскільки даний опис стосується матеріалів, в яких целюлозний матеріал руйнують на цукри з більш коротким ланцюгом, ці матеріали також можна використовувати як прийнятний корм для тварин, які нездатні перетравлювати целюлозу або геміцелюлозу. Таким чином, кормами, одержаними з використанням матеріалів і способів, описаних в даному документі, можна ефективно годувати тварин, включаючи, але не обмежуючись ними, тварин для виробництва продуктів харчування, тварин зоопарків і лабораторних тварин і/або домашніх тварин. Також корми можна використовувати в агрономії і аквакультури. Крім того, оскільки корми, одержані з використанням матеріалів, описаних в даному документі, мають більш високу доступність живильних речовин, потрібна менша кількість корму, щоб тварина одержала ту ж кількість енергії, що може знизити вартість корму. Альтернативно тварини можуть бути здатні спожити більшу кількість енергії, що приведе до більш високих швидкостей росту, збільшення маси тканин, продукції молока і продукції яєць.

У деяких варіантах здійснення матеріалами, описаними в даному документі, можна ефективно годувати жуйних тваринних (наприклад, велику рогату худобу, кіз, овець, коней, лосів, бізонів, оленів, верблюдів, альпак, лам, жираф, яків, буйволів, гну і антилоп), птахів, свиней, кабанів, птахів, кішок, собак і риб.

Сушу барду і розчинені речовини можна конвертувати в цінний побічний продукт процесу дистиляції-дегідратації. Після процесу дистиляції-дегідратації сушу барду і розчинені речовини можна сушити для поліпшення можливості зберігання або обробки матеріалу. Одержана суша барда і розчинені речовини (DDG) мають низький вміст крохмалю, високий вміст жирів, високий вміст білка, високий вміст волокон і високий вміст фосфору. Таким чином, наприклад, DDG може бути цінною як кормове джерело для тварин (наприклад, як кормове джерело для молочної худоби). DDG можна надалі комбінувати з поживними добавками, щоб задовольнити конкретні харчові потреби конкретних категорій тварин (наприклад, баланс засвоюваного лізину і фосфору для раціонів свиней). Альтернативно або додатково, біомасу, перероблену з використанням способів, описаних в даному документі, можна комбінувати з DDG. Співвідношення переробленої біомаси і DDG можна оптимізувати, щоб воно задовольняло потреби конкретної тварини.

У деяких варіантах здійснення в кормах для тварин можна використовувати масла, одержані з біомаси з використанням способів, описаних в даному документі, наприклад, як добавку в корм домашніх тварин.

У деяких варіантах здійснення біомасу, одержану з використанням способів, описаних в даному документі, можна використовувати в кормах для тварин.

Продукти харчування для людини

Як описано вище, люди, як правило, в меншій мірі здатні перетравлювати целюлозу і целюлозний матеріал. Біомаса являє собою широкодоступний матеріал, однак, вона могла б служити як новий продукт для вживання людиною. Однак для того, щоб матеріал біомаси (наприклад, матеріал, що містить целюлозу) був придатний як продукт харчування для людини, доступність живильних речовин біомаси повинна бути підвищена шляхом (1) підвищення розчинності біомаси; (2) зміни структури (наприклад, функціоналізації) вихідних матеріалів; (3) зміни (наприклад, зниження) молекулярної маси і/або кристалічності відносно вихідного матеріалу; і/або (4) руйнування целюлозного матеріалу на сахариди менших розмірів, наприклад сахариди довжиною більше 1000 сахаридних елементів; приблизно 1000 сахаридних елементів; приблизно 800-900 сахаридних елементів; приблизно 700-800 сахаридних елементів; приблизно 600-700 сахаридних елементів; приблизно 500-600 сахаридних елементів; приблизно 400-500 сахаридних елементів; приблизно 300-400 сахаридних елементів; приблизно 200-300 сахаридних елементів; приблизно 100-200 сахаридних елементів; 100, 90, 80, 70, 60, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 і 1 сахаридний елемент. Такі матеріали можуть мати підвищену доступність живильних речовин (як описано вище), наприклад, у людини, і вони можуть бути придатними як продукти харчування для людини. Як правило, придатний продукт харчування для людини повинен, наприклад, забезпечувати прийнятне і доступне джерело енергії і живильних речовин для людини, наприклад, для підтримання або поліпшення здоров'я людини і/або стимуляції росту людини (наприклад, збільшення маси тканин). Способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання таких корисних продуктів харчування для людини, наприклад, з матеріалу на основі біомаси.

У деяких варіантах здійснення, перед застосуванням як продуктів харчування, потрібна переробка матеріалів. Наприклад, для видалення вологості з проміжних продуктів ферментації можна використовувати сушарку для полегшення зберігання, обробки і підвищення терміну придатності. Додатково або альтернативно, матеріали можна розтирати до частинок дрібного розміру на млині з нержавіючої сталі для одержання схожої на борошно речовини.

Такі продукти харчування можуть включати, але не обмежуватися ними, наприклад, енергетичні добавки (наприклад, порошки і рідини). Альтернативно або додатково, матеріали, описані в даному документі, можна комбінувати з першим продуктом харчування для підвищення поживної цінності першого продукту харчування. Наприклад, продукти харчування, описані в даному документі, можна комбінувати з низькоенергетичним продуктом харчування для підвищення енергії в цьому продукті харчування.

Альтернативно або додатково, матеріали, описані в даному документі, можна використовувати для посилення солодкого смаку продукту харчування, наприклад як підсолоджувача, а також поживної цінності продукту харчування. У таких випадках може бути бажаним одержання з матеріалів одного або декількох конкретних цукрів (наприклад, моносахаридів, дисахаридів, олігосахаридів і/або полісахаридів), наприклад, шляхом виділення одного або декількох конкретних цукрів з матеріалів. Способи виділення цукрів відомі в даній галузі.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати як матеріал з низькою вартістю для продукції продуктів харчування. Наприклад, матеріали можна постачати в пекарні для застосування в хлібі і/або кондитерських виробках, і виробникам продуктів для застосування як наповнювача, наприклад, для підвищення об'єму і/або поживної цінності продукту харчування.

У деяких варіантах здійснення матеріали, крім того, можуть служити як джерело волокон для вживання людиною. У таких випадках способи, використовувані для руйнування целюлолітичного матеріалу, можуть бути адаптовані для менш повного зменшення молекулярної маси, наприклад, способи можуть приводити до матеріалів, що містять небагато целюлози, і/або приводити до полісахаридів з більш довгим ланцюгом, які нелегко всмоктуються у людини. Такі матеріали можна надавати людині для вживання в їжу у формі твердої речовини (наприклад, у вигляді таблетки або гранулярного порошку) або рідини (наприклад, розчину, гелю, колоїдної речовини або суспензії).

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна надавати людині для вживання в їжу окремо або в комбінації з другим продуктом харчування, який придатний для вживання людиною. Такі продукти харчування включають, але не обмежуються ними, хліб, молочні продукти, м'ясні продукти, рибні продукти, зернові продукти, фрукти, овочі,

бобові (наприклад, сою) і жувальні гумки. У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна комбінувати з білками, жирами, вуглеводами, мінералами, фармацевтичними засобами і вітамінами.

Білки

5 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або очищення) білків (наприклад, поліпептидів, пептидів і амінокислот) з біомаси. Такі білки (наприклад, поліпептиди, пептиди і амінокислоти) можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома матеріалами і компонентами біомаси, одержаними з використанням способів, описаних в даному документі, в харчовій промисловості (наприклад, як добавки, допоміжні речовини і/або наповнювачі), в косметичній промисловості (наприклад, при виготовленні косметичних засобів) і/або в агрономії (наприклад, як живильні речовини для живлення або підтримання сільськогосподарських культур) або в аквакультури.

10 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання білків (наприклад, поліпептидів, пептидів і амінокислот) наприклад, з насіння окри, *Lipinus mutabilis*, *gorixiv* (наприклад, *gorixa* макадамії), *Jessenia bataua*, *Oenocarpus*, *Stokesia laevis*, *Veronia galamensis* і *Apodanthera undulate*.

Жири, масла і ліпіди

20 Жири складаються з широкої групи сполук, які звичайно розчинні в органічних розчинниках і, головним чином, нерозчинні у воді. Жири є твердими при кімнатній температурі. Жири, які є рідкими при кімнатній температурі, як правило, називають маслами. Термін ліпіди, як правило, стосується твердих і рідких жирів. Як використовують в даному описі, терміни жири, масла і ліпіди включають, але не обмежуються ними, харчові масла, промислові масла і матеріали, що включають складний ефір, наприклад тригліцерид і/або вуглеводень.

25 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або очищення) жирів (наприклад, ліпідів і жирних кислот) з біомаси. Такі жири (наприклад, ліпіди і жирні кислоти) можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома матеріалами і компонентами біомаси, одержаними з використанням способів, описаних в даному документі, в харчовій промисловості (наприклад, як добавки, допоміжні речовини і/або наповнювачі), в косметичній промисловості (наприклад, при виготовленні косметичних засобів) і/або в агрономії (наприклад, як живильні речовини).

30 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або очищення) масел з біомаси. Такі масла можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома матеріалами і компонентами біомаси, одержаними з використанням способів, описаних в даному документі, в харчовій промисловості (наприклад, як добавки, допоміжні речовини і/або наповнювачі), в косметичній промисловості (наприклад, при виготовленні косметичних засобів), в агрономії (наприклад, як живильні речовини), як біопалива, сухих масел (наприклад, в фарбах) і добавок в корм домашніх тварин.

40 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання жирів, масел і/або ліпідів, наприклад, з соняшника, насіння окри, буйволового гарбуза (*Cucurbita foetidissima*), *Lipinus mutabilis*, *gorixiv* (наприклад, *gorixiv* макадамії), *Jessenia bataua*, *Oenocarpus*, *Crambe abyssinica* (катран), *Monoecious jojoba* (жожоба), *Cruciferae* sp. (наприклад, *Brassica juncea*, *B. carinata*, *B. napas* (звичайне насіння рапсу) і *B. campestris*), *Stokesia laevis*, *Veronia galamensis* і *Apodanthera undulate*.

Вуглеводи і цукри

45 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або очищення) вуглеводів і/або цукрів з біомаси. Такі вуглеводи і цукри можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома матеріалами і компонентами біомаси, одержаними з використанням способів, описаних в даному документі, наприклад, в харчовій промисловості (наприклад, як добавки, допоміжні речовини, сиропи і/або наповнювачі), в косметичній промисловості (наприклад, при виготовленні косметичних засобів) і/або в агрономії (наприклад, як живильні речовини).

Вітаміни

60 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або очищення) вітамінів з біомаси. Такі вітаміни можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома матеріалами і компонентами біомаси, одержуваними з використанням способів, описаних в

даному документі, наприклад, в харчовій промисловості (наприклад, як добавки і допоміжні речовини), в промисловості охорони здоров'я, в косметичній промисловості (наприклад, при виготовленні косметичних засобів) і/або в агрономії.

Мінерали

5 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або очищення) мінералів з біомаси. Такі мінерали можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома матеріалами і компонентами біомаси, одержуваними з використанням способів, описаних в даному документі, наприклад, в харчовій промисловості (наприклад, як добавки і допоміжні речовини), в промисловості охорони здоров'я, в косметичній промисловості (наприклад, при виготовленні косметичних засобів) і/або в агрономії.

Зола

15 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання (наприклад, екстракції, виділення і/або очищення) золи з біомаси. Таку золу можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома матеріалами і компонентами біомаси, одержуваними з використанням способів, описаних в даному документі, наприклад, в харчовій промисловості (наприклад, як добавку, допоміжну речовину і/або наповнювач).

Фармацевтичні засоби

20 Понад 120 доступних на даний час фармацевтичних продуктів мають рослинне походження. Оскільки способи, описані в даному документі, придатні для переробки целюлолітичного матеріалу, ці способи можуть бути придатні для виділення, очищення і/або одержання фармацевтичних засобів на основі рослин.

25 У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можуть мати медичні властивості. Наприклад, способи, описані в даному документі, можуть приводити до одержання матеріалів з новими медичними властивостями (наприклад, не присутніми в вихідному матеріалі). Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можуть приводити до одержання матеріалу з посиленими медичними властивостями (наприклад, до підвищеної медичної властивості в порівнянні з вихідним матеріалом).

30 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації (наприклад, підвищення, зниження або збереження) розчинності матеріалу, наприклад матеріалу з медичними властивостями. Такий матеріал може легше вводитися і/або він може легше всмоктуватися, наприклад у людини і/або тварини, ніж вихідний матеріал.

35 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для функціоналізації (наприклад, зміни структури, експонування реактивного бічного ланцюга і/або модифікації заряду) матеріалу з медичними властивостями. Такі матеріали можуть мати, наприклад, змінену реактивність, змінений заряд і/або змінену розчинність.

40 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації молекулярної структури матеріалу, наприклад матеріалу з медичними властивостями. Такі матеріали можуть мати змінену (наприклад, підвищену або знижену) середню молекулярну масу, середню кристалічність, площу поверхні і/або пористість. Такі матеріали можуть мати, наприклад, змінену реакційну здатність, змінений заряд, змінену розчинність.

45 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати як високоефективні способи переробки, наприклад, для одержання фармацевтичних засобів на основі рослин з целюлозного вихідного матеріалу, такого як рослини. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення фармацевтичної активності фармацевтичного засобу на основі рослин. Наприклад, в деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна застосовувати до рослин і/або трав з медичними властивостями. Наприклад, обробка ультразвуком може стимулювати біоактивність і/або біодоступність медичних компонентів рослин і/або трав з медичними властивостями. Крім того або альтернативно, опромінення може стимулювати біоактивність і/або біодоступність медичних компонентів рослин і/або трав з медичними властивостями.

50 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення розчинності рослинного і/або трав'яного матеріалу. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для зниження токсичності рослинного і/або трав'яного матеріалу без погіршення медичних властивостей рослини і/або трави. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, придатні для виділення і/або очищення фармацевтичних сполук з рослинного матеріалу (які, без зв'язку з теорією, можливі внаслідок більш ефективного руйнування целюлозного

матеріалу), оскільки способи руйнують, змінюють, модифікують або реструктурують целюлозу, наприклад, присутню в листі рослинного матеріалу. Потім бажані сполуки, вивільнені з використанням способів, описаних в даному документі, можна виділяти з небажаного матеріалу, в той час як менш ефективні способи можуть не дозволити вивільнити бажаний матеріал з небажаного матеріалу. Таким чином, менш ефективні способи неминухо приводять до перенесення небажаного матеріалу, який може знизити бажану ефективність (наприклад, фармацевтичної сполуки) і/або може бути асоційованим з потенційно токсичними побічними ефектами. Таким чином, способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання у високій мірі очищених форм потенційних фармацевтичних сполук, наприклад, що не містять небажаного рослинного матеріалу, які не досяжні з використанням сучасних способів. Ці у високій мірі очищені сполуки можуть бути більш ефективними, ніж менш очищені форми тих же сполук. У деяких варіантах здійснення підвищена ефективність, досяжна з використанням способів, описаних в даному документі, може дозволити зменшене дозування. У своє чергу, це зниження кількості матеріалу, що вводиться суб'єкту, може знизити асоційовану з цим токсичність. Альтернативно або додатково, видалення надмірного або небажаного рослинного матеріалу може сприяти зниженню або усуненню якої-небудь токсичності, асоційованої з рослинною сполукою, що піддавали переробці з використанням способів, описаних в даному документі.

Приклади ефективної обробки рослин і/або рослинного матеріалу з використанням способів, описаних в даному описі, включають, наприклад, обробку ультразвуком і опромінення, які можна комбінувати при попередній обробці кори верби для стимуляції виділення, очищення і/або продукції саліцину. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки рослинного матеріалу, що містить рослини окопника, для полегшення виділення, очищення і/або продукції алантоїну. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для полегшення виділення, очищення і/або продукції бензоїну. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки рослинного матеріалу, що містить камфорні васильки, для полегшення виділення, очищення і/або продукції камфори. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки рослинного матеріалу, що містить рослини роду *Ephedra*, для полегшення виділення, очищення і/або продукції ефедрину. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки рослинного матеріалу, що містить *Duboisia myoporoides* R. Br. (австралійське коркове дерево), для полегшення виділення, очищення і/або продукції атропіну. У деяких варіантах здійснення атропін, одержаний з використанням способів, описаних в даному документі, може мати посилений антихолінергічний ефект. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки рослинного матеріалу, що містить *Muscina deeringiana* (оксамитові боби), для полегшення виділення, очищення і/або продукції L-допи. У деяких варіантах здійснення L-допа, одержана з використанням способів, описаних в даному документі, може мати підвищений антипаркінсонічний ефект. Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки рослинного матеріалу, що містить *Physostigma venenosum* Balf. (калабарський біб), для полегшення виділення, очищення і/або продукції фізостигміну. У деяких варіантах здійснення фізостигмін, одержаний з використанням способів, описаних в даному документі, може мати посилений антихолінестеразний ефект. Приклади інших фармацевтичних засобів на основі рослин, для яких можна використовувати способи, описані в даному документі, для переробки рослинного матеріалу з метою виділення, очищення і/або продукції, включають, але не обмежуються ними, бромелайн, хімопапаїн, кокаїн, десерпідин, еметин, хіосціамін, каваїну, монокроталін, убаїн, папаїн, пілокарпін, квінідин, хінін, ресцинамін, резерпін, скополамін, тубокурарин, вінбластин, іохімбін, каприлову кислоту, цинеол, лимонну кислоту, кодеїн, крезол, гваякол, лецитин, ментол, фенолпсевдоефедрин, сорбіт і виннокам'яну кислоту.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки трав, наприклад медичних трав, включаючи, але не обмежуючись ними, васильки, сорго лимонне, петрушку, м'яту перцеву і селеру. Додаткові медичні трави, які можна переробляти з використанням способів, описаних в даному документі, можуть бути знайдені на web-адресі www.altnature.com.

Новітньою технологією є виробництво фармацевтичних засобів в рослинах. Фармацевтичні засоби, продуктовані з використанням рослин, які звичайно називають продуктованими в рослинах фармацевтичними засобами (RMP), включають фармацевтичні сполуки і вакцини. Як правило, RMP експресуються в листі відповідних рослин. Таким чином, очевидно, що способи,

описані в даному документі, можуть бути корисні для переробки рослинного матеріалу, що містить РМР, для полегшення виділення, очищення і/або продукції РМР.

Додаткові ілюстративні медичні рослини, які можна обробляти з використанням способів, описаних в даному документі, можуть бути знайдені, наприклад, на web-адресі всесвітньої мережі nps.gov/plants/MEDICINAL/plants.htm.

У деяких варіантах здійснення матеріал, підданий переробці з використанням способів, описаних в даному документі, можна комбінувати з фармацевтичним ексципієнтом, наприклад, для введення суб'єкту. Ілюстративні ексципієнти, які можна використовувати, включають буфери (наприклад, цитратний буфер, фосфатний буфер, ацетатний буфер і бікарбонатний буфер), амінокислоти, сечовину, спирти, аскорбінову кислоту, фосфоліпіди, поліпептиди (наприклад, сироватковий альбумін), ЕДТО, хлорид натрію, ліпосоми, маніт, сорбіт, воду і гліцерин. Дозовані форми можна виготовляти, щоб вони були придатні для будь-якого стандартного способу введення. Наприклад, введення може бути парентеральним, внутрішньовенним, підшкірним або пероральним, або воно може являти собою будь-який спосіб введення, схвалений Federal Drug Administration (див. web-адреса всесвітньої мережі fda.gov/cder/dsm/DRG/drg00301.htm).

Нутрицевтики і нутрацевтики

Продукти з медичною користю для здоров'я, включаючи профілактику і/або лікування захворювання, називають нутрацевтиками або нутрицевтиками. Наприклад, нутрацевтики і нутрицевтики являють собою живильні добавки, що зустрічаються в природі або одержані штучно, які можуть сприяти здоровому способу життя, наприклад, шляхом ослаблення пов'язаних із захворюванням симптомів, зниження частоти виникнення або тяжкості захворювання і забезпечення тривалого здоров'я.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання комбінацій моносахаридів, дисахаридів, олігосахаридів і/або полісахаридів, які можуть сприяти здоровому способу життя. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалу, який придатний для забезпечення зниження маси тіла у людини. Наприклад, матеріал, наприклад волокнистий матеріал, може мати низьку доступність живильних речовин з низькою засвоюваністю. Такі матеріали можна використовувати як добавка до раціону, наприклад, для пригнічення голоду і/або забезпечення насичення. Вживання таких матеріалів може дозволити суб'єкту уникнути вживання високодоступних живильних речовин і/або високозасвоюваних продуктів харчування і, таким чином, може сприяти зниженню маси тіла у індивідуума.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна доповнювати однією або декількома живильними добавками, які здатні забезпечувати здоровий спосіб життя. У таких випадках матеріали, описані в даному документі, можуть або посилити активність однієї або декількох живильних добавок і/або підвищити розчинність і/або посилити фармакокінетичні властивості живильних добавок. Ілюстративні живильні добавки, які можна комбінувати з матеріалами, описаними в даному документі, включають, але не обмежуються ними, наприклад, діоксид кремнію, кремній, бор, калій, йод, бета-каротин, лікопен, нерозчинне волокно, мононасичені жирні кислоти, омега-3-жирну кислоту, флавоноли, сульфорафан, феноли (наприклад, кофеїнову кислоту і ферулову кислоту), станоли і стерини рослин (включаючи їх складні ефіри), поліоли (наприклад, спирти цукрів), пребіотики і пробіотики (наприклад, молочнокислі бактерії і біфідобактерії), фітоестрогени (наприклад, ізофлавонони, такі як дайдзеїн і геністеїн), проантоціаніди, соєвий білок, сульфіді і тіоли (наприклад, дитіолтіони), вітаміни (наприклад, вітамін А, вітамін В1, вітамін В2, вітамін В3, вітамін В5, вітамін В6, вітамін В7, вітамін В12, вітамін С, вітамін D, вітамін Е, вітамін К, включаючи їх комбінації), мінерали (наприклад, залізо, кальцій, магній, марганець, фосфор, калій, цинк, мікроелементи, хром, селен, включаючи їх комбінації) і фолієву кислоту.

Фармацевтичні дозовані форми і композиції для доставки лікарських засобів

Лікарські речовини рідко вводять окремо, швидше як частину складу в комбінації з одним або декількома немедичними засобами, які виконують різні і часто спеціалізовані фармацевтичні функції. Фармацевтика являє собою науку про розробку дозованих форм, наприклад про виготовлення лікарських засобів у вигляді дозованої форми, придатної для введення суб'єкту. Ці немедичні засоби, звані фармацевтичними речовинами або фармацевтичними інгредієнтами, можна включати в склад для солюбілізації, суспендування, згущення, розбавлення, емульгації, стабілізації, консервації, забарвлення, ароматизації і надання форми медичним засобам з одержанням ефективних і привабливих дозованих форм. Такі дозовані форми можуть бути унікальними за їх фізичними і фармацевтичними характеристиками. Лікарський засіб і фармацевтичні інгредієнти, як правило, є сумісними один з

одним для одержання лікарського продукту, який є стабільним, ефективним, привабливим, безпечним і легко вводиться. Продукт повинен виготовлятися при відповідних заходах по контролю якості і повинен бути упакований в контейнери, які забезпечують посилену стабільність. Способи, які описують приготування конкретних дозованих форм, добре відомі в даній галузі і можуть бути знайдені, наприклад, в Ansel et al., *Pharmaceutical Dosage Forms and Drug Delivery Systems*, Seventh Edition, Lippincott, Williams, & "Wilkins Remington's *Pharmaceutical Sciences*", 18th Ed., Gennaro, ed., Mack Publishing Co., Easton, Pa., 1990.

У деяких варіантах здійснення попередньо оброблені матеріали, описані в даному документі, можна використовувати як фармацевтичні інгредієнти, наприклад неактивні інгредієнти. Наприклад, матеріали, описані в даному документі, можна використовувати для виготовлення, наприклад для солюбілізації, суспендування, згущення, розбавлення, емульгації, стабілізації, консервації, забарвлення, ароматизації і надання форми медичним речовинам з одержанням ефективних і привабливих дозованих форм, що мають приємний смак. У таких випадках матеріали, описані в даному документі, можна змішувати з лікарським засобом і/або кон'югувати з лікарським засобом, так щоб розчинність, концентрація, в'язкість, стабільність емульсії, термін придатності, колір і смак лікарського засобу підвищувалися або знижувалися.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації (наприклад, підвищення, зниження або збереження) розчинності матеріалу. Такі матеріали можна використовувати для полегшення введення лікарського засобу суб'єкту. Наприклад, деякі з нових попередньо оброблених матеріалів є виключно розчинними в рідинах, таких як вода, і їх можна використовувати, змішуючи з активними інгредієнтами для одержання фармацевтичної композиції, щоб інертні інгредієнти легко розчинялися в рідинах.

Альтернативно або додатково, матеріали, описані в даному документі, можна використовувати для сповільнення, контролю або модифікації вивільнення лікарського засобу після введення лікарського засобу суб'єкту. У таких випадках матеріали, описані в даному документі, можна використовувати в твердих дозованих формах і/або системах для доставки лікарських засобів з контрольованим вивільненням; напівтвердих і/або трансдермальних системах; фармацевтичних вкладишах; рідких дозованих формах; стерильних дозованих формах і системах для доставки; і нових і вдосконалених дозованих формах, системах для доставки і пристроях. Наприклад, матеріали, описані в даному документі, можна виготовляти, наприклад, у формі таблетки, капсули (наприклад, твердої капсули, м'якої капсули або мікрокапсули), супозиторія, ін'єктованого (парентерального) розчину або суспензії, крему, мазі, офтальмологічного розчину або суспензії, розчину або суспензії очних крапель, інгальованого розчину або суспензії, назального спрею, трансдермального пластиру, емульсії, мазі, крему, гелю, суспензії, дисперсії, розчину (наприклад, внутрішньовенного розчину), імплантату, покриття для імплантату, лосьйону, пілюлі, гелю, порошку і пасти. У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна комбінувати з радіофармацевтичним засобом.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалу, який можна кон'югувати з біологічним засобом і/або фармацевтичним засобом. Такі кон'югати можна використовувати для полегшення введення засобу і посилення фармацевтичних властивостей засобу.

Склади і способи введення можна адаптувати для захворювання або порушення, що піддається лікуванню, і для конкретної людини, що піддається лікуванню. При використанні матеріалів, описаних в даному документі, як фармацевтичних інгредієнтів може бути необхідним визначення оптимального складу і типу дозування. Наприклад, можна розробляти різні вихідні склади і досліджувати їх відносно бажаних ознак (наприклад, профілю вивільнення лікарського засобу, біодоступності і клінічної ефективності) і для попереднього дослідження їх виробництва і масштабування продукції. Потім склад, який найкращим чином задовольняє цілі продукту (наприклад, профіль вивільнення лікарського засобу, біодоступність і клінічна ефективність), можна вибирати як основну формулу. Потім кожну подальшу партію продукту можна виготовляти так, щоб вона задовольняла вимоги основної формули. Наприклад, якщо продукт призначений для системного застосування і є бажаним пероральне введення, звичайно виготовляють таблетки і/або капсули. Також при виборі дозованої форми можна враховувати вік передбачуваного пацієнта. Наприклад, для немовлят і дітей молодше п'яти років, для перорального введення є переважними фармацевтичні рідини, а не тверді речовини. Крім того, фізичні характеристики лікарського засобу або лікарських засобів, що підлягає включенню в склад разом з фармацевтичними інгредієнтами, необхідно зрозуміти до розробки дозованої форми.

Фармацевтичні композиції, що містять одну або більше сполук, описаних в даному

документі, можна виготовляти згідно з передбачуваним способом введення.

У деяких випадках характер дозованої форми залежить від способу введення і його легко може визначити фахівець в даній галузі. У деяких варіантах здійснення дозована форма є стерильною або такою, що піддається стерилізації. Зокрема, матеріали, описані в даному документі, часто є стерильними, коли вони попередньо оброблені радіаційним опроміненням, як описано в даному документі.

У деяких варіантах здійснення дозовані форми можуть містити носії або ексципієнти, багато з яких відомі фахівцям в даній галузі. Ілюстративні ексципієнти, які можна використовувати, включають буфери (наприклад, цитратний буфер, фосфатний буфер, ацетатний буфер і бікарбонатний буфер), амінокислоти, сечовину, спирти, аскорбінову кислоту, фосфоліпіди, поліпептиди (наприклад, сироватковий альбумін), ЕДТО, хлорид натрію, ліпосоми, маніт, сорбіт, воду і гліцерин. Дозовані форми можна виготовляти, щоб вони були придатними для будь-якого стандартного способу введення. Наприклад, введення може бути парентелальним, внутрішньовенним, підшкірним або пероральним, або воно може здійснюватися будь-яким способом введення, схваленим Federal Drug Administration (див. web-адреса у всесвітній мережі fda.gov/cder/dsm/DRG/drg00301.htm).

На доповнення до складів, описаних вище, композиції також можна виготовляти як депо-препарат. Такі склади тривалої дії можна вводити, наприклад, шляхом імплантації (наприклад, підшкірно). Таким чином, наприклад, композиції можна виготовляти з придатними полімерними або гідрофобними матеріалами (наприклад, як емульсію в прийнятному маслі) або іонообмінними смолами, або як малорозчинні похідні, наприклад малорозчинної солі.

Фармацевтичні композиції, виготовлені для системного перорального введення, можуть мати форму таблеток або капсул, виготовлених загальноприйнятими способами з фармацевтично прийнятними ексципієнтами, такими як зв'язуючі речовини (наприклад, прежелатинізований кукурудзяний крохмаль, полівінілпіролідон або гідроксипропілметилцелюлоза); наповнювачі (наприклад, лактоза, мікрокристалічна целюлоза або фосфорнокисла сіль кальцію); мастильні речовини (наприклад, стеарат магнію, тальк або діоксид кремнію); дезінтегруючі засоби (наприклад, картопляний крохмаль або натрію крохмалю гліколят) або змочувальні речовини (наприклад, лаурилсульфат натрію). Багато які з функцій цих зв'язуючих речовин, наповнювачів, мастильних речовин і дезінтегруючих речовин можуть виконувати попередньо оброблені матеріали, описані в даному документі.

Таблетки можна покривати способами, добре відомими в даній галузі. Рідкі препарати для перорального введення можуть мати форму, наприклад, розчинів, сиропів або суспензій, або вони можуть бути представлені у вигляді сухого продукту для розбавлення водою або іншим придатним носієм перед застосуванням. Такі рідкі препарати можна одержувати загальноприйнятими способами з фармацевтично прийнятними добавками, такими як суспендуючі речовини (наприклад, сироп сорбіту, похідні целюлози або гідрогенізовані харчові жири); емульгатори (наприклад, лецитин або гуміарабік); неводні носії (наприклад, мигдалева олія, масляні складні ефіри, етиловий спирт або фракціоновані рослинні масла) і консерванти (наприклад, метил або пропіл-п-гідроксибензоати або сорбінова кислота). Також препарати можуть містити буферні солі, смакові добавки, барвники і підсолоджувачі, залежно від ситуації. Препарати для перорального введення можна придатним чином виготовляти для забезпечення контрольованого вивільнення активної сполуки.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати як фармацевтичні інгредієнти для застосування в місцевому іонтофорезі, фонофорезі, в швидкорозчинних таблетках, ліофілізованій плівці, внутрішньовагінальній системі для доставки лікарського засобу, вагінальному вкладиші, уретральному вкладиші або супозиторії, імплантованому насосі для доставки лікарського засобу, зовнішньому насосі для доставки лікарського засобу і ліпосоми.

Гідрогелі

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати при виготовленні гідрогелів. Гідрогелі являють собою тривимірні мережі гідрофільних полімерних ланцюгів, які є поперечнозшитими або за допомогою хімічних, або за допомогою фізичних зв'язків, є нерозчинними у воді і, як правило, є надвсмоктуючими (наприклад, можуть містити більше 99% води) і дозволяють газообмін і обмін живильними речовинами.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати для одержання гідрогелю. Наприклад, для одержання гідрогелю можна використовувати моносахариди, олігосахариди і полісахариди, що містяться в матеріалах, описаних в даному документі. Альтернативно або додатково, матеріали, описані в даному

документі, можна використовувати для одержання гідрогелю в комбінації з іншими матеріалами, такими як гіалуронан, желатин, целюлоза, силікон і один або декілька компонентів позаклітинного матриксу (ECM).

У деяких варіантах здійснення гідрогелі, що містять матеріали, описані в даному документі, можуть бути поперечнозшитими (наприклад, хімічно поперечнозшитими) і/або окисленими. Альтернативно або додатково, гідрогелі, що містять матеріали, описані в даному документі, можуть бути поперечнозшитими з використанням малоінтенсивного опромінення. Дози малоінтенсивного опромінення низького рівня, які можна використовувати для поперечного зшивання матеріалів, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, наприклад, від 0,1 до 10 Мрад. Альтернативно або додатково, гідрогелі, що містять матеріали, описані в даному документі, можуть бути поперечнозшитими з використанням комбінації хімічного поперечного зшивання, малоінтенсивного опромінення і окислення.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації (наприклад, підвищення) середньої молекулярної маси матеріалів біомаси, описаних в даному документі. Наприклад, способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення середньої молекулярної маси матеріалу біомаси, наприклад, на 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300% або до 500%.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації (підвищення або зниження) коефіцієнта Пуассона гідрогелю.

У деяких варіантах здійснення гідрогелі, одержані з використанням матеріалів, описаних в даному документі, можуть включати одну або декілька біологічних клітин і/або один або декілька біоактивних засобів, таких як фармацевтичний засіб або компонент ECM. Фармацевтичні засоби-кандидати, можуть включати, але не обмежуватися ними, терапевтичне антитіло, анальгетик, анестетик, протівірусний засіб, протизапальний засіб, РНК, яка опосередковує РНК-інтерференцію, мікроРНК, аптамер, пептид або пептидоміметик, імунодепресант, гідроксіапатит або біоскло.

Гідрогелі, що містять матеріали, описані в даному документі, можна використовувати як біодергадовні або небіодергадовні імплантовані (наприклад, імплантовані підшкірно) тривимірні каркаси, наприклад, при загоєнні ран і інженерії тканин, імплантовані протези дисків, носії для доставки лікарських засобів (наприклад, носії для доставки лікарських засобів з уповільненим вивільненням), в пов'язках на рану, контактних лінзах і як надвсмоктуючі матеріали (наприклад, в підгузках).

Гідрогелі, що містять матеріали, описані в даному документі, також можна комбінувати з медичними пристроями для обробки як зовнішніх, так і внутрішніх ран. Гідрогелі можна наносити на бинти для перев'язки ран, таких як хронічні рани, що не загоюються, або використовувати як підшкірні імплантати. Альтернативно дані гідрогелі можна використовувати при трансплантації органів, такий як трансплантація печінки від живого донора, для стимуляції регенерації тканини. Гідрогелі можна адаптувати до конкретних типів тканин шляхом зрівноваження вмісту води, кінетики біодегградації і коефіцієнта Пуассона з цими показниками тканини мішені, що підлягає репарації.

Способи одержання гідрогелів добре відомі в даній галузі і можуть бути знайдені, наприклад, в U.S. 2006/0276608.

Поглинаючі матеріали

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання поглинаючих матеріалів. Наприклад, в деяких варіантах здійснення біомасу можна переробляти з використанням одного або декількох способів попередньої обробки, описаних в даному документі. Такі матеріали можуть мати, наприклад, модифіковану (підвищену, знижену, підтримувану) розчинність, пористість, площу поверхні, середню молекулярну масу, функціоналізацію (наприклад, збільшену кількість гідрофільних груп). Альтернативно або додатково, ці матеріали можна хімічно обробляти для посилення конкретної властивості поглинання. Наприклад, матеріали можна обробляти силанами для надання ним ліпофільності. Ці матеріали можуть мати здатність вбирати в 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 500 і 1000 разів більше рідини, ніж вихідні матеріали і/або в 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 500 і 1000 разів більше власної маси матеріалів. У деяких варіантах здійснення ці матеріали можна використовувати для адгезії (наприклад, селективної) одного або декількох матеріалів (наприклад, біологічних матеріалів в крові або плазмі, токсинів, забруднювачів, матеріалів відходів, неорганічних хімічних речовин і органічних хімічних речовин), наприклад, в розчині або в сухому середовищі.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати як поглинаючі матеріали, наприклад, для застосування як підстилки для тварин, наприклад для невеликих і великих тварин, і підстильного шару для тварин. Способи

виготовлення підстилок для тварин добре відомі в даній галузі (див., наприклад, патент США № 5352780).

У деяких варіантах здійснення поглинаюча підстилка для тварин, крім того, включає ароматизований або запашний матеріал і/або матеріал, що усуває запах, як відомо в даній галузі.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати для поглинання розлитих хімічних речовин, наприклад, шляхом прикладання матеріалу до розливої речовини.

У деяких варіантах здійснення матеріали, описані в даному документі, можна використовувати в комбінації з фільтром, наприклад медичним фільтром або немедичним фільтром.

Матеріали, описані в даному документі, можуть забезпечити придатні поглинаючі матеріали внаслідок високої площі поверхні, високої поглинаючої здатності, високих властивостей набухання і високої пористості матеріалів, описаних в даному документі.

Боротьба із забрудненням

У деяких варіантах здійснення поглинаючі матеріали, описані в даному документі, можна використовувати для боротьби із забрудненням. Коли поглинаючі матеріали використовують для таких застосувань, їх можна використовувати у формі твердої речовини, рідини або газу. Наприклад, матеріали, описані в даному документі, можна використовувати для поглинання масла і/або для очищення забрудненого навколишнього середовища, наприклад у воді, в повітрі і/або на суші. Матеріали, описані в даному документі, також можна використовувати для обробки відпрацьованої води (наприклад, промислових відходів і стічних вод) і для очищення води.

У деяких варіантах здійснення поглинаючі матеріали, описані в даному документі, можна використовувати в комбінації з біологічними агентами (мікроорганізмами, грибами, зеленими рослинами або їх ферментами) або хімічними речовинами для сприяння видаленню, інактивації або нейтралізації забруднювача з навколишнього середовища, наприклад, з використанням біологічного відновлення.

У деяких варіантах здійснення поглинаючі матеріали, описані в даному документі, можуть піддаватися деградації (наприклад, біологічній деградації). Такий процес можна контролювати для досягнення бажаної швидкості деградації. У деяких варіантах здійснення поглинаючі матеріали, описані в даному документі, можуть бути стійкими до деградації.

У деяких випадках ці поглинаючі матеріали можуть бути пов'язані зі структурою або носієм, таким як мережа, мембрана, плаваючий пристрій, мішок, оболонка, фільтр, футляр або здійснююча біодеградацію речовина. Необов'язково, структура або носій самі по собі можуть бути виготовлені з матеріалів, описаних в цьому документі.

Очищення повітря

У деяких варіантах здійснення біомаса, перероблена з використанням способів, описаних в даному документі, може нести заряд (наприклад, позитивний або негативний) або вона може бути нейтральною. У деяких варіантах здійснення заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати для видалення забруднюючих агентів (наприклад, мікроорганізмів, спор, спор плісняви, пилу, пилка, алергенів, сажистих частинок і залишків пилового кліща) з повітря. У деяких варіантах здійснення заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати для уловлювання забруднюючих агентів. Альтернативно або додатково, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати для усунення забруднюючих агентів. Наприклад, в деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для підвищення катіонної міри матеріалу. Як правило, катіонні сполуки мають протимікробну активність. У деяких випадках заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна комбінувати з фенольними смолами, фармацевтичними речовинами і/або токсинами (наприклад, наведеними в цьому документі) для усунення мікроорганізмів і/або спор.

У деяких варіантах здійснення заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати разом з пристроєм, таким як пристрій для очищення повітря. Наприклад, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна іммобілізувати на поверхні в пристрої для очищення повітря, наприклад фільтрі (наприклад, волокнистий фільтр і/або волокнистий фільтр у формі шару). Альтернативно або додатково, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можуть бути присутніми в пристрої для очищення повітря у формі газу і/або пари. Альтернативно або додатково, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати в

системі для обробки повітря (наприклад, в кондиціонері повітря), наприклад із замкненим середовищем, такий як в транспортному засобі (наприклад, машині, автобусі, літаку і вагоні поїзда), в кімнаті, офісі або будівлі. Наприклад, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна іммобілізувати на поверхні в системі для обробки повітря, наприклад фільтрі. Альтернативно або додатково, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можуть бути присутніми в системі для обробки повітря у формі газу і/або пари. Альтернативно або додатково, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати більш локально. У таких випадках заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можуть знаходитися в контейнері і розподілятися з контейнера, наприклад каністри, що знаходиться під тиском, або контейнера, що не знаходиться під тиском, за допомогою насоса. Альтернативно або додатково, заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати в системі для уповільненого вивільнення, наприклад, де заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали вивільняються в повітря протягом періоду часу. Такі системи для уповільненого вивільнення відомі в даній галузі і комерційно доступні. У деяких варіантах здійснення в таких системах з уповільненим вивільненням для забезпечення вивільнення заряджених (наприклад, позитивно або негативно заряджених) матеріалів може використовуватися тепло (наприклад, генероване з використанням електрики).

У деяких варіантах здійснення заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати разом з повітряним фільтром.

У деяких варіантах здійснення заряджені (наприклад, позитивно або негативно заряджені) матеріали можна використовувати в пристрої, призначеному для фільтрації повітря, яке вдихається і/або видихається людиною (наприклад, маски, фільтрувальні шоломи і/або фільтрувальні костюми). У деяких варіантах здійснення такі пристрої можна використовувати для зменшення вдихання одного або декількох потенційних забруднюючих агентів людиною. Альтернативно або додатково, такі пристрої можна використовувати для зменшення видихання одного або декількох потенційних забруднюючих агентів людиною.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалів, придатних як ароматизатори. Такі ароматизатори можна комбінувати з будь-яким з продуктів і співпродуктів, описаних в даному документі. Альтернативно або додатково, ароматизатори можна використовувати для зміни запаху або аромату матеріалу (наприклад, твердого або рідкого) і/або повітря. У таких випадках ароматизатори можна використовувати в комбінації, наприклад, зі свічками, віддушками, детергентами, милами, гелями, спреями і освіжувачами повітря. Ілюстративні ароматизатори, які можна одержувати з біомаси, включають, наприклад, лігнін і біоароматизатори.

Консервування продуктів харчування

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалів, які придатні для консервування продуктів харчування або які можна використовувати для консервування продуктів харчування. У таких випадках придатні матеріали можуть бути у формі газу, пари, рідини і/або твердої речовини. У деяких варіантах здійснення матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можна використовувати для уловлювання забруднюючих агентів. Альтернативно або додатково, матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можна використовувати для усунення забруднюючих агентів. У деяких випадках матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можна комбінувати з фенольними смолами і/або токсинами для усунення мікроорганізмів і/або спор. Наприклад, матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можна використовувати для видалення забруднюючих агентів (наприклад, мікроорганізмів, спор і спор плісняви) з середовища, що оточує компоненти їжі, для запобігання, обмеження або зменшення псування компонентів їжі. Наприклад, матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можуть знаходитися в контейнері, в якому транспортуються компоненти їжі. Альтернативно або додатково, матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можуть знаходитися в контейнері (наприклад, в упаковці або мішку), призначеному для зберігання компонента їжі. Такі компоненти можуть продаватися з матеріалами (наприклад, зарядженими матеріалами), які можуть в них вже бути присутніми, або матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можна додавати при додаванні компонента їжі в контейнер. Альтернативно або додатково, матеріали (наприклад, заряджені матеріали) можуть знаходитися в охолоджуваному сховищі, такому як холодильник і/або морозильна камера.

Гербіциди і пестициди

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання токсинів (наприклад, природних токсинів), включаючи, але не обмежуючись ними, гербіциди і пестициди. Такі матеріали включають, наприклад, лектини, глікоалкалоїди,

патулін, токсини водоростей, паралітичну отруту молюсків (PSP), амнезійну отруту молюсків (ASP), діарейні отрути молюсків (DSP), вітамін А і мікотоксини.

Добриво

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалів, які можна застосовувати як добриво. Біомаса збагачена живильними речовинами і її на даний час використовують як добриво, однак вихідний матеріал має низьку розчинність і придатний як добриво тільки після процесів часткового або повного розкладання, обидва з яких забирають значну кількість часу, вимагають деякого стеження і вимагають надання простору для зберігання на той час, поки відбувається розкладання. Це, головним чином, обмежує застосування біомаси як добрива.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації біомаси в матеріали, наприклад, з модифікованою (наприклад, підвищеною) розчинністю, які можна використовувати як добрива. Такі матеріали можна розподіляти на території, якій потрібне добриво, і вони будуть солюбілізуватися при контакті з розчином (наприклад, водою і дощовою водою). Ця солюбілізація може зробити живильні речовини в матеріалах більш доступними для території, якій потрібне добриво.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для модифікації біомаси в матеріали для застосування як добрив. Такі матеріали можна комбінувати (наприклад, змішувати) з насінням, нітратом, нітритами, азотом, фосфором, калієм, кальцієм, вапном, вітамінами, мінералами, пестицидами і будь-якими їх комбінаціями. Альтернативно або додатково, такі матеріали можна комбінувати з одним або декількома мікроорганізмами, здатними здійснювати деградацію матеріалів і/або одного або декількох ферментів, здатних руйнувати матеріали. Ці компоненти можуть бути надані разом або по окремо в рідкій або сухій формах. У деяких випадках ці матеріали можуть бути зв'язані зі структурою або носієм, таким як мережа, мембрана, плаваючий пристрій, мішок, оболонка, фільтр, футляр або здійснююча біодеградацію речовина. Необов'язково, структура або носій самі по собі можуть бути виготовлені з матеріалів, описаних в даному документі. У деяких варіантах здійснення ці матеріали і комбінації цих матеріалів можна змішувати в ємності (наприклад, мішку або твердому контейнері), наприклад, для забезпечення розкладання. Такі суміші можна надавати для застосування в ємності (наприклад, мішку або твердому контейнері).

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалів, які можна комбінувати з насінням рослин. Наприклад, матеріали, одержані з використанням способу, описаного в даному документі, можна наносити на поверхню насіння, наприклад, для захисту насіння від гниття, для захисту насіння від мікроорганізмів і/або для удобрення насіння.

Хімічні і біологічні застосування

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалів, придатних для застосування як кислот, основ і/або буферів. Такі матеріали можна використовувати, наприклад, для зміни і/або забуферювання рН матеріалу (наприклад, твердого або рідкого), для якого потрібна така обробка. Такі матеріали включають тверді речовини і рідини, не придатні для вживання, і/або тверді речовини і рідини, призначені для вживання (наприклад, продукти харчування, такі як м'ясні продукти, напої і молочні продукти).

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для одержання матеріалів, придатних для застосування в підтриманні або стимуляції росту мікроорганізмів (наприклад, бактерій, дріжджів, грибів, одноклітинних організмів, наприклад водоростей, найпростіших або подібних грибам одноклітинних організмів, наприклад слизистої плісняви) і/або рослин і дерев.

Лігнін

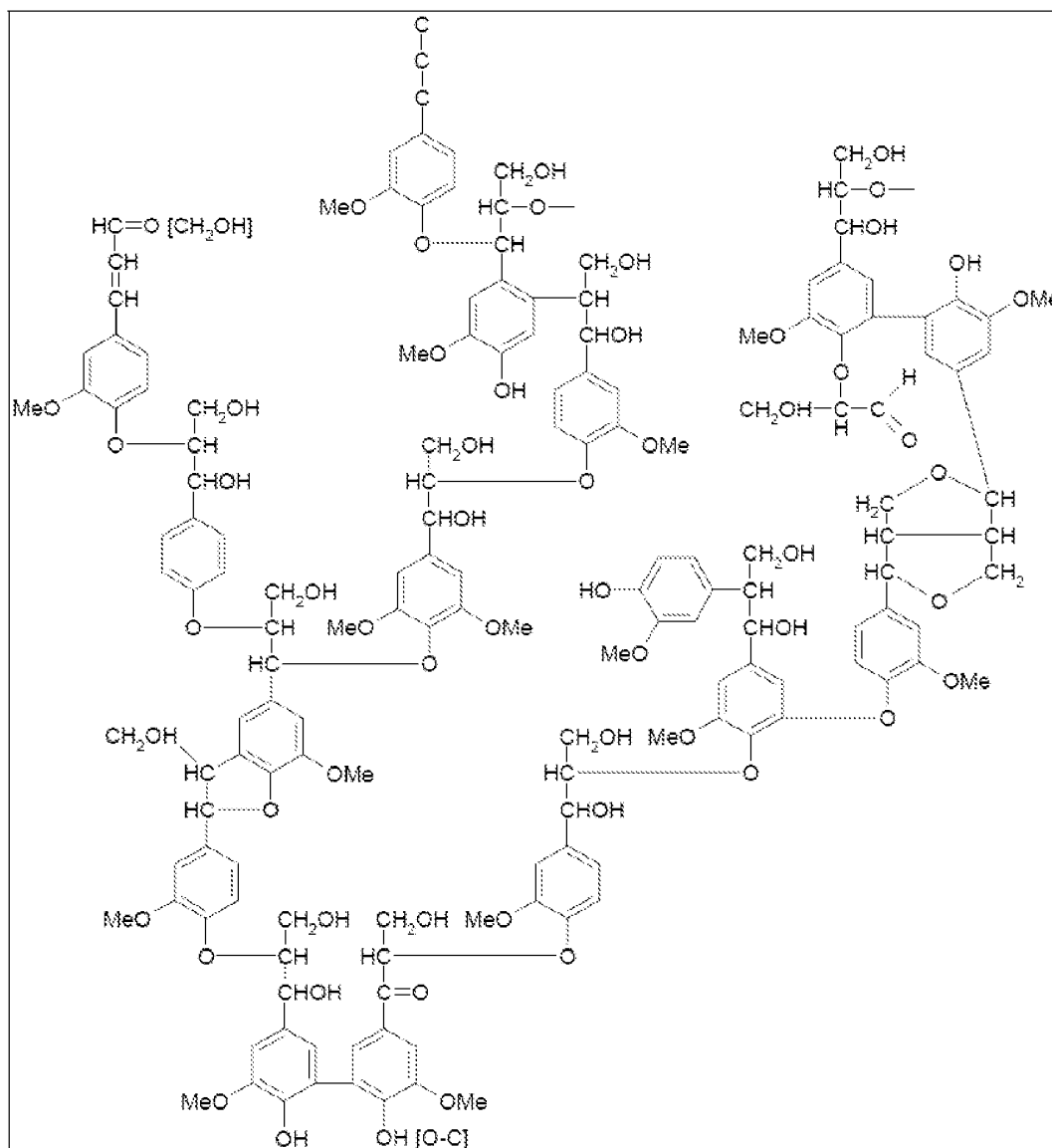
У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, також можна використовувати для одержання лігніну, наприклад лігнінового залишку.

Лігнін являє собою фенольний полімер, який, як правило, зв'язаний з целюлозою в біомасі, наприклад, рослин. У деяких випадках в способах, описаних в даному документі, утворюється лігнін, який може бути одержаний (наприклад, виділений або очищений) з сировини біомаси, описаної в даному описі. У деяких варіантах здійснення лігнін, одержаний в будь-якому з процесів, описаних в даному документі, можна використовувати, наприклад, як пластифікатор, антиоксидант, в композиті (наприклад, композиті волокон і смоли), як наповнювач, як армуючий матеріал і в будь-якій з фармацевтичних композицій, описаних в даному документі.

Крім того, як описано вище, лігніновмісні залишки після процесів основної і попередньої

обробки мають цінність як високо/середньоенергетичне паливо і їх можна використовувати для генерування енергії і пари для застосування у виробничих процесах. Однак такі залишки лігніну являють собою новий тип твердого палива і потреба в ньому за межами підприємства може бути низькою, і вартість висушування його для транспортування може зменшити його потенційну цінність. У деяких випадках можна використовувати газифікацію залишків лігніну для конвертування його у високоцінний продукт з більш низькою вартістю.

У деяких варіантах здійснення лігнін можна комбінувати з одним або декількома продуктами або співпродуктами, описаними в даному документі. Наприклад, лігнін можна комбінувати з одним або декількома гербіцидами і/або пестицидами, наприклад, для одержання системи з уповільненим вивільненням, наприклад, де один або декілька гербіцидів і/або пестицидів вивільняються протягом періоду часу. Такі системи з уповільненим вивільненням можна комбінувати з добривами, описаними в даному документі. Альтернативно або додатково, лігнін можна комбінувати із зарядженими (наприклад, позитивно або негативно зарядженими) матеріалами для одержання системи для очищення повітря з уповільненим вивільненням. У деяких варіантах здійснення лігнін можна використовувати, наприклад, окремо або в комбінації з одним або декількома з продуктів і співпродуктів, описаних в даному документі, як композит, наприклад, для застосування як добавки в пластмасу і/або смоли. Приклад структури лігніну представлений нижче.



Інші продукти

Клітинний матеріал, фурфурол і оцтова кислота ідентифіковані як потенційні співпродукти

установок по переробці біомаси в паливо. Інтерстиціальний клітинний матеріал може бути цінним, однак він може вимагати суттєвого очищення. Ринки збуту для фурфуролу і оцтової кислоти є актуальними.

Продукти біоконверсії

5 Як описано вище, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки біомаси для одержання/продукції, наприклад, харчових продуктів (наприклад, харчових продуктів для тварин (включаючи водних тварин), людини і/або мікроорганізмів), білків, жирів і масел, вуглеводів і цукрів, вітамінів, мінералів, золи, фармацевтичних засобів, нутрицевтиків і нутрацевтиків, фармацевтичних дозованих форм, гідрогелів, поглинаючих

10 матеріалів, матеріалів для очищення повітря, харчових консервантів, гербіцидів і пестицидів, добрив, кислот, основ і буферів, і лігніну. Як показано на ФІГ. 43А, як правило, ці способи включають переробку біомаси, наприклад зміну (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для одержання продуктів, наприклад, одержуваних безпосередньо з біомаси, і/або для продукції продуктів, що містять ці матеріали.

15 Альтернативно або додатково, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, з одержанням другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для додаткових процесів, наприклад для одержання матеріалів і продуктів, присутніх (наприклад, по суті присутніх) або надмірних в першому

20 матеріалі. У деяких варіантах здійснення додаткові процеси можуть включати стадію біоконверсії, як показано на ФІГ. 43В. В деяких варіантах здійснення стадія біоконверсії може включати застосування мікроорганізмів. Приклади способів, що включають стадію біоконверсії, описані вище, наприклад, при застосуванні способів, описаних в даному документі, для продукції енергетичних продуктів (наприклад, етанолу), спиртів і/або органічних кислот, всі з яких необов'язково присутні (наприклад, по суті не присутні) або присутні в надмірній кількості в природній непереробленій біомасі. Додаткові приклади таких способів описані нижче.

Харчові продукти

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна здійснювати в комбінації зі стадією біоконверсії (наприклад, див. ФІГ. 43В) для продукції харчового продукту

30 (наприклад, продукту, що вживається всередину, такого як продукт харчування, наприклад харчовий крохмаль і/або білок) для застосування у тварин або людини. Однією з переваг таких способів над загальноприйнятими способами сільськогосподарської продукції їжі є те, що способи, описані в даному документі, не вимагають великих площ землі і їх можна проводити в навколишніх умовах, які не є сприятливими для загальноприйнятих способів продукції.

35 Недостатність харчування, зокрема недостатність білкових калорій, є зростаючою проблемою по всьому світу, особливо в країнах, що розвиваються. Недостатність калорій і білка приводять до збільшення інфекційних захворювань, зупинення фізичного росту і сповільнення розвитку головного мозку і розумового розвитку. Ці проблеми недостатності харчування викликані зростанням популяцій по всьому світу в поєднанні з неналежним постачанням їжею в

40 країнах, що розвиваються, і застаріванням способів виробництва продуктів харчування. Без зміни зростання популяцій, постачання і способів виробництва продуктів харчування, недостатність харчування також скоро стане серйозною проблемою в розвинених країнах. Одним з розв'язань цих проблем є підвищення постачання їжею. Однак це може бути важким при загальноприйнятій сільськогосподарській практиці, внаслідок обмеженої доступності землі

45 для агрономії і документально підтвердженої глобальної зміни клімату. Крім того, загальноприйняті сільськогосподарські практики не є сприятливими в певних навколишніх умовах, наприклад навколишніх умовах, в яких присутнє надмірне тепло або обмежений вміст кисню і/або обмежене сонячне світло. Альтернативним рішенням є модифікація використання доступних на даний час матеріалів (наприклад, біомаси) для створення альтернативних джерел

50 їжі, наприклад, для підвищення поживної цінності або придатності вже доступних матеріалів.

Застосування мікробних білків як продукту харчування для вживання тваринами і людиною відоме в даній галузі і його моніторинг здійснює The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). FAO в співпраці з Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВОЗ) опублікувала загальнодоступні звіти, в яких викладені керівництво і стандарти, необхідні для

55 продуктів харчування, що одержуються за допомогою біотехнології (див., наприклад, Joint FAO/WHO Expert Consultation on Foods Derived from Biotechnology, 1996; Steve Taylor, Joint FAO/WHO Expert Consultation on Foods Derived from Biotechnology, 2001 (Biotech 01/03); David Ow, Joint FAO/WHO Expert Consultation on Foods Derived from Biotechnology, 2000 (Biotech 00/14)). У цьому керівництві викладені питання безпеки, які необхідно враховувати при використанні мікроорганізмів для продукції продуктів харчування, типи організмів, які придатні

60

для такого застосування, і вимоги для продукуваних білків (див., наприклад, Commission of Genetic Resources for Food and Agriculture, 11th Session, Rome June 11-15, 2007, опубліковане посилання CGRFA-11/07/Circ.3).

Застосування мікроорганізмів і мікробних білків як джерела їжі обґрунтоване їх відомим тривалим застосуванням як їжі. Наприклад, індонезійську рослину темпе комбінують з грибом (наприклад, пліснявою) *Rhizopus oligosporus* і вживають. Також як джерело їжі використовують водорості в популяціях побережжя озера Чаду і озера Текськоко в Мехіко, і на даний час в Мехіко продукуються тисячі тонн спіруліни як багате білком джерело їжі. У середині 1960-х років продукували чверть мільйона тонн харчових дріжджів і до 1970 року Радянський союз планував щорічну продукцію харчових дріжджів 900000 тонн для компенсації дефіциту сільськогосподарського білка (Bunker, "New Food", 2nd Int. Congr. Food Sci. and Technol., Warsaw, p. 48 (1966)). Внаслідок виражених поліпшень в продукції сільськогосподарських культур, зрослої комунікації між країнами з надлишками і нестачами продуктів харчування і зрослої вартості нафти, мікробна продукція білка не розвинулася згідно з прогнозами. Проте, білок, одержуваний з *Fusarium venenatum* на даний час схвалений для вживання в Європі і продається в США під торговою назвою Quorn® (для огляду див. Wiebe, Mycologist, 18:17-20, 2004).

Застосування мікробних білків як джерела їжі для тварин і людини додатково підтвердило спостереження, що хімічний склад і рівні мікробного білка з бактерій, грибів (наприклад, дріжджів і плісняви) і водоростей порівнянні з цими показниками в соєвому шроті. Більше того, описано, що амінокислотний склад і засвоюваність (включаючи загальну енергію (ккал/кг), виходячи з даних, одержаних на свинях) мікробних білків з дріжджів, бактерії, грибів і водоростей також з цими показниками в соєвому шроті порівнянні (див., наприклад, Young et al., патент США № 4938972).

У деяких варіантах здійснення продукти харчування, описані нижче, можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, при якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами розчину для культивування.

Білки

Способи одержання мікробних білків з використанням целюлозних матеріалів описані в даній галузі (див., наприклад, Ramasamy et al., J. Appl. Biotechnol., 46:117-124, 1979, Young et al., Biotechnol Lett., 14:863-868, 1992, Anupama and Ravindra, Brazilian Archives of Biology and Biotechnol. 44:79-88, 2001, патенти США №№ 3627095, 4379844, 4447530, 4401680, 4526721, 5047332 і 4938972).

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна здійснювати в комбінації зі стадією біоконверсії (наприклад, див. ФІГ. 43В) для продукції білків. У деяких варіантах здійснення як субстрат для мікроорганізмів використовують другий матеріал, який конвертує органічний матеріал, присутній у другому матеріалі, в білки, наприклад мікробні білки (наприклад, при комбінуванні з джерелом азоту). У деяких варіантах здійснення білки можна використовувати як продукти, що вживаються всередину (наприклад, продукти харчування), або в них для вживання тваринами і/або людиною.

Термін "мікробні білки" включає білки одноклітинних організмів (SCP), цей термін з'явився в 1960-х для охоплення мікробної біомаси, продукуючої ферментацією, в якій мікробні клітини, як правило, виділяють з субстрату, і продукти мікробної біомаси (MBP), матеріал, в якому субстрат не очищений від SCP.

Ілюстративні мікробні білки можна одержувати з клітин бактерій, грибів (наприклад, дріжджів і плісняви) і/або водоростей. При правильному культивуванні ці клітини можуть містити понад 40% білка з розрахунку на суху масу. Однією з переваг використання мікробних білків як потенційного джерела їжі є те, що мікробний білок є легко оновлюваним і легко одержуваним ресурсом. Наприклад, 1000 кг дріжджів можуть продукувати 12000 кг нових клітин, що містять 6000 кг білка, за 24 години.

У деяких варіантах здійснення мікробні білки можна продукувати з використанням способів, описаних в даному документі, для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси) у другий матеріал (наприклад, субстрат), який надається одному або декільком з бактерій, грибів (наприклад, дріжджів і плісняви) і/або водоростей, наприклад, в присутності азоту або джерела азоту, в присутності або за відсутності кисню і при температурі і рН, необхідних організму або суміші організмів для синтезу білка (наприклад, на рівні вище нормального рівня синтезу білка в клітині). Як правило, ці способи включають використання будь-якого мікроорганізму, який синтезує білок в присутності матеріалів, одержаних з використанням способів, описаних в даному документі. Такі організми, як правило, є придатними, або їх можна зробити придатними, для вживання тваринами і/або людиною. У деяких варіантах здійснення мікроорганізм може

являти собою непатогенний організм і/або організм, який загально визнаний як безпечний (GRAS). Додаткові критерії вибору, враховувані при виборі мікроорганізму, можуть включати, наприклад, урахування того, чи здатний організм продукувати великі кількості білків (наприклад, харчових білків або білків, які можуть бути перетворені в харчові білки) або чи може він бути модифікований, щоб продукувати їх; чи є виділені культури організму комерційно доступними і/або чи можна організм ефективно виділяти; чи можна мікроорганізм легко підтримувати в культурі; чи є мікроорганізм генетично стабільним; і чи може організм ефективно утилізувати субстрати, продуковані з використанням способів, описаних в цьому документі (наприклад, чи можна мікроорганізм культивувати на субстраті, що надається).

У деяких варіантах здійснення мікроорганізми можуть бути модифікованими (наприклад, способами інженерії) для експресії одного або декількох рекомбінантних білків, наприклад білків, які в нормі не кодуються мікроорганізмами. Наприклад, ці білки можуть являти собою білки, про які відомо, що вони мають високу поживну цінність для людини і/або тварин (наприклад, при визначенні шляхом оцінки біологічної цінності (BV) білка (наприклад, частки залишкового азоту, що всмоктався) і/або використання чистого (NPU) білка (наприклад, частки залишкового вжитого білка)). У експериментальних тварин NPU можна прямо оцінювати шляхом аналізу трупа, і величини, таким чином, ймовірно, є більш точними, ніж BV і NPU, одержані з даних балансу N в дослідженнях, що проводяться у людини. Неточність, властива дослідженням балансу N, відома, і не має значення, наскільки ретельно його проводять. Таким чином, NPU і BV є показниками одного і того ж параметра (залишкового N, за винятком того, що BV обчислюють з N, що всмоктався, а NPU - з вжитого N (для огляду див., наприклад, Bender, Relation Between Protein Efficiency and Net Protein Utilization, Measurement of Protein Utilization, 10:135-143, 1956)). У деяких варіантах здійснення білки з високою поживною цінністю можуть мати високу BV на вживаному рівні (мг/кг), необхідному для задоволення рекомендованих добових потреб в білку тварини і/або людини, і вони можуть містити придатні рівні незамінних амінокислот (ЕАА), необхідних для утворення білка в організмі тварини або людини (ЕАА включають, наприклад, фенілаланін (рекомендоване FAO добове вживання становить 2,2 г); метіонін (рекомендоване FAO добове вживання становить 2,2 г); лейцин (рекомендоване FAO добове вживання становить 2,2 г); валін (рекомендоване FAO добове вживання становить 1,6 г); лізин (рекомендоване FAO добове вживання становить 1,6 г); ізолейцин (рекомендоване FAO добове вживання становить 1,4 г); треонін (рекомендоване FAO добове вживання становить 1,0 г) і триптофан (рекомендоване FAO добове вживання становить 0,5 г)). У деяких варіантах здійснення білки з високою поживною цінністю можуть являти собою синтетичні білки, наприклад, призначені для того, щоб мати високий BV при рівнях вживання, необхідних для задоволення рекомендованих добових потреб тварини і/або людини, і вони можуть містити придатні рівні всіх ЕАА, необхідних для утворення білка в організмі тварини або людини. У деяких варіантах здійснення білки з високою поживною цінністю можуть бути міченими (наприклад, маркованими), наприклад, для полегшення ідентифікації і/або очищення білка. Такі білки також називають в цьому документі мікробними білками.

Ілюстративні гриби, які можна використовувати в способах, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, *Aspergillus niger*, *A. funigatus*, *A. terreus*, *Cochliobolus specifer*, *Myrothecium verrucaria*, *Rhizoctonia solani*, *Spicaria fusispora*, *Penicillium sp.*, *Gliocladium sp.*, *Fusarium sp.*, *Trichosporon cutaneum*, *Neurospora sitophila*, *Chaetomium cellulolyticum*, *Fusarium venenatum* (раніше *F. graminearum*) штаму A 3/5 (наприклад, ATCC 20334). Придатні умови культивування для цього організму описані в патенті США на рослину № 4347 і патенті Європи № 123434. *F. solani*, *F. oxysporium* і *Paecilomyces variotii*, міцелій, *Rhizopus oligosporus*, *Candida utilis* і *Saccharomyces cerevisiae*. Ілюстративні водорості, які можна використовувати в способах, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, *Spirulina sp.*, *Scenedesmus acutus*, *Spirulina maxima* і *Cosmarium turpinii*. Ілюстративні бактерії, які можна використовувати в способах, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, *Rhodospirillum sp.*, і *Rhodopseudomonas sp.*, *Corynebacterium glutamicum*, *Escherichia coli*, *Alcaligenes faecalis*, *Thermomonospora fusca* (Actinomycetaceae) і *Pseudomonas JM127*.

У деяких варіантах здійснення мікробні білки, такі як SCP, можна надавати для вживання в їжу тваринами і/або людиною, наприклад, без виділення мікроорганізму або суміші мікроорганізмів. У таких випадках клітини, що містять SCP, можна концентрувати з використанням, наприклад, фільтрації, преципітації, коагуляції, центрифугування і застосування напівпроникних мембран. Клітини, що містять SCP, також можна сушити, наприклад, до вологовмісту приблизно 10% і/або їх можна ущільнювати і підкисляти для обмеження псування. У деяких варіантах здійснення SCP можна надавати для вживання в їжу тваринами і/або людині незабаром (наприклад, протягом 12 годин, 24 годин, 48 годин) після

продукції без додаткової обробки SCP. У деяких варіантах здійснення SCP можуть бути вжиті за відсутності додаткових харчових джерел (див. публікацію FAO відносно рекомендованого добового вживання SCP тваринами і людьми). Альтернативно або додатково, SCP можна комбінувати, наприклад змішувати, з іншими харчовими джерелами перед або одночасно з вживанням твариною і/або людиною. Для одержання сумішей SCP, SCP можна комбінувати з сухими і/або вологими харчовими джерелами. У деяких варіантах здійснення суміші, що містять SCP, можна переробляти, наприклад, як описано Tappenbaum (патент США № 3925562). Наприклад, мікроорганізми SCP можна комбінувати з допоміжним білком (наприклад, рослинним білком) і структурувати в пасту, придатну для застосування як харчова добавка. Такі способи можна використовувати для додавання SCP властивостей бажаної текстури.

У деяких варіантах здійснення утилізацію білка і засвоюваність азоту з білкового матеріалу SCP можна підвищувати шляхом гомогенізації клітин (див., наприклад, Yang et al., J. Food Sci., 42:1247-1250, 2006). Таким чином, в деяких варіантах здійснення мікробні білки можна екстрагувати або виділяти з мікроорганізму або суміші мікроорганізмів перед вживанням тваринами і/або людьми. Наприклад, мікробні білки можна екстрагувати шляхом хімічного, ферментативного і/або механічного руйнування стінки і/або мембран мікробних клітин, наприклад, для вивільнення внутрішньоклітинного вмісту клітин. Потім мікробні білки можна виділяти або очищати від забруднюючих матеріалів з використанням способів виділення білка, відомих в даній галузі. У деяких варіантах здійснення мікробні білки можна виділяти або очищати за допомогою мітки, що піддається детекції, злитої з білком.

У деяких варіантах здійснення мікробні білки можуть бути модифікованими, наприклад глікозилованими і/або згорнутими перед застосуванням, наприклад, щоб вони були більш або менш антигенними.

У деяких варіантах здійснення мікробні білки можна виділяти і гідролізувати до окремих амінокислот, пептидів і/або поліпептидів, наприклад, перед вживанням тваринами і/або людьми. Способи гідролізу білка відомі в даній галузі.

У деяких варіантах здійснення мікробні білки можна очищати (до щонайменше 50%, наприклад до 60, 70, 80, 90, 95, 99 або 100% мас./мас., мас./об. або об./об.) і необов'язково концентрувати. Потім структуру білків можна модифікувати, щоб вона була схожа з волокнистою структурою білків м'язів тварин, перед тим як продукту надають смак м'яса, з використанням м'ясних смакових добавок і жирів. У деяких варіантах здійснення мікробні білки можна використовувати як основне джерело білка в аналогу м'яса. Альтернативно мікробні білки можна використовувати для доповнення доступних на даний час аналогів м'яса, наприклад аналогів м'яса, що продаються під торговою назвою Quorn®, і продуктів на основі соєвого білка.

Жири, масла, ліпіди і вуглеводні

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна здійснювати в комбінації зі стадією біоконверсії (наприклад, див. ФІГ. 43В) для одержання жирів і/або масел.

Ринок жирів і масел є великим і надто різноманітним, в діапазоні від масових товарів, використовуваних для харчових і технічних цілей, до більш спеціалізованих масел. Застосування мікробних жирів і масел відоме в даній галузі (для огляду по цій темі див., наприклад, Pryde, New Sources of Fats and Oils, Amer Oil Chemists Society, (American Oil Chemist Society (AOCS), 1981)).

У деяких варіантах здійснення жири і/або масла, одержувані з використанням способів, описаних в даному документі, можна використовувати, наприклад, як заміни для тваринних і рослинних жирів і масел, при продукції енергетичних продуктів, горючих речовин (твердих і/або рідких), при виробництві і приготуванні їжі, як підсилювачі смаку (наприклад, для харчових продуктів), як корм для тварин або в кормах для тварин, як добавки в їжу або в добавках в їжу, як фармацевтичні засоби або в фармацевтичних засобах, як нутрицевтики або в нутрицевтиках, як косметичні засоби або в косметичних засобах і як живильна терапія після хірургічної операції або в живильній терапії після хірургічної операції.

У деяких варіантах здійснення мікробні жири і/або масла можна продукувати з використанням способів, описаних в даному документі, для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси) у другий матеріал (наприклад, субстрат), який надається одному або декільком з бактерій, грибів (наприклад, дріжджів і плісняви) і/або водоростей, наприклад, в присутності азоту або джерела азоту, в присутності або за відсутності кисню і при температурі і рН, необхідних організму або суміші організмів для синтезу жирів і/або масел (наприклад, на рівні вище нормального рівня синтезу жирів і/або масел в клітині). Як правило, ці способи включають використання будь-якого мікроорганізму, який синтезує жири і/або масла в присутності матеріалів, одержаних з використанням способів, описаних в даному документі. У

деяких варіантах здійснення мікроорганізм може являти собою непатогенний організм і/або організм, який загально визнаний як безпечний (GRAS). Додаткові критерії вибору, враховувані при виборі мікроорганізму, можуть включати, наприклад, урахування того, чи здатний організм продукувати великі кількості жирів і/або масел або чи може він бути модифікований, щоб

5 продукувати їх; чи є виділені культури організму комерційно доступними і/або чи можна організм ефективно виділяти; чи можна мікроорганізм легко підтримувати в культурі; чи є мікроорганізм генетично стабільним; і чи може організм ефективно утилізувати субстрати, продуковані з використанням способів, описаних в даному документі (наприклад, чи можна мікроорганізм культивувати на субстраті, що надається).

10 У деяких варіантах здійснення мікроорганізми, які можна використовувати в способах, описаних в даному документі, наприклад, для одержання або продукції мікробних жирів і/або масел, включають, наприклад, бактерії (наприклад, мікобактерії, коринебактерії і норкадії), водорості (наприклад, Chlorophyta (*Cladophora rupestris*, *Blidingia minima*, *Enteromorpha intestinalis*), Phaeophyta (*Agarum cribrosum*, *Ascophyllum nodosum* і *Laminaria digitata*) і

15 Rhodophyta (*Polysiphonia lanosa*, *Palmaria palmate*, *Halosaccion ramentaceum* і *Porphyra leucosticte*)), морські водорості і морські трави, дріжджі (наприклад, *Candida 107*, *Cryptococcus terricolus*, *Hansenula saturnus*, *Lipomyces lipofera*, *L. starkeyi*, *Rhodotorula gracilis*, *R. toruloides* і *Candida curvata*) і плісняви (наприклад, *Aspergillus nidulans*, *A. terreus*, *Fusarium moniliforme*, *Mucor circinelloides*, *Penicillium spinulosum*, *Rhizopus* sp).

20 У деяких варіантах здійснення перед застосуванням мікробні жири і/або масла, одержані з використанням способів, описаних в даному документі, можна відділяти від мікробних клітин, наприклад виділяти з них. Альтернативно або додатково, мікробні жири і масла, одержані з використанням способів, описаних в даному документі, можна використовувати без відділення від мікробних клітин.

25 Деякі мікроорганізми можна використовувати для продукції вуглеводнів. Наприклад, як розглянуто в розділі "Рівень техніки" U.S. 2008/0293060, зміст якого включений в цей документ як посилання, множина організмів, таких як бактерії, водорості і рослини, може синтезувати вуглеводні, наприклад н-алкани з різною довжиною вуглецевого ланцюга, як описано раніше (Dennis, M.W. & Kolattukudy, P.E. (1991) Archives of biochemistry and biophysics 287, 268-275;

30 Kunst, L. & Samuels, A.L. (2003) Progress in lipid research 42, 51-80; Tillman, J.A., Seybold, S.J., Jurenka, R.A., & Blomquist, G.J. (1999) Insect biochemistry and molecular biology 29, 481-514; Tornabene, T.G. (1982) Experientia 38, 1-4, кожний з яких включений як посилання).

Ілюстративні види, які синтезують вуглеводні, представлені в таблиці А і таблиці В, нижче.

Таблиця А

Продукуючі вуглеводні прокаріоти

Штам	АТСС # або посилання
<i>Micrococcus luteus</i>	ATCC 272
<i>Micrococcus luteus</i>	ATCC 381
<i>Micrococcus luteus</i>	ATCC 398
<i>Micrococcus</i> sp.	ATCC 401
<i>Micrococcus roseus</i>	ATCC 412
<i>Micrococcus roseus</i>	ATCC 416
<i>Micrococcus roseus</i>	ATCC 516
<i>Micrococcus</i> sp.	ATCC 533
<i>Micrococcus luteus</i>	ATCC 540
<i>Micrococcus luteus</i>	ATCC 4698
<i>Micrococcus luteus</i>	ATCC 7468
<i>Micrococcus luteus</i>	ATCC 27141
<i>Jeotgalicoccus</i> sp.	ATCC 8456
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	ATCC 17674
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	ATCC 17679
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	ATCC 17445
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	ATCC 17666
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	ATCC 29577
<i>Vibrio furnissii</i> M1	Park, 2005, J. Bact., vol. 187, 1426-1429
<i>Clostridium pasteurianum</i>	Bagaeva and Zinurova, 2004, Biochem (Moscow), vol. 69, 427-428
<i>Anacystis (Synechococcus) nidulans</i>	Winters et al., 1969, Science, vol. 163, 467-468
<i>Nostoc muscorum</i>	“ “ “
<i>Cocochloris elabens</i>	“ “ “
<i>Chromatium</i> sp.	Jones and Young, 1970, Arch. Microbiol., vol. 70, 82-88

Таблиця В

Продукуючі вуглеводні еукаріоти

Організм	ATCC # або посилання
<i>Cladosporium resinae</i>	ATCC 22711
<i>Saccharomyces ludwigii</i>	ATCC 11311
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Baraud et al., 1967, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, vol. 265, 83-85
<i>Botryococcus braunii</i>	Dennis and Kolattukudy, 1992, PNAS, vol. 89, 5306-5310
<i>Musca domestica</i>	Reed et al., 1994, PNAS, vol. 91, 10000-10004
<i>Arabidopsis thaliana</i>	Aarts et al., 1995, Plant Cell, vol. 7, 2115-2127
<i>Pisum sativum</i>	Schneider and Kolattukudy, 2000, Arch. Biochem. Biophys., vol. 377, 341-349
<i>Podiceps nigricollis</i>	Cheesborough and Kolattukudy, 1988, J. Biol. Chem., vol 263, 2738-2743

Вуглеводи, цукри, біополімери і попередники полімерів

Велика кількість біополімерів, наприклад, таких як полісахариди, поліефіри і поліаміди, природним чином продукуються мікроорганізмами (для огляду див. Microbial Production of Biopolymers and Polymer Precursors, Rehm, ed, (Caister Academic Press, 2009)). Ці біополімери варіюють від в'язких розчинів до пластмас і їх фізичні властивості залежать від складу і молекулярної маси полімеру.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна здійснювати в комбінації зі стадією біоконверсії (наприклад, див. ФІГ. 43В) для одержання вуглеводів, цукрів, біополімерів і попередників полімерів. У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси) для одержання другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів і плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати, наприклад, ксантан, альгінат, целюлозу, ціанофіцин, полі(гамма-глутамінову кислоту), леван, гіалуронову кислоту, органічні кислоти, олігосахариди і полісахариди, і полігідроксіалканоати. Застосування таких вуглеводів, цукрів, біополімерів і попередників полімерів включає, наприклад, застосування як харчових добавок, в косметичних засобах, у виготовленні пластмас, у виготовленні тканин і в фармацевтичних засобах і нутрацевтиках.

Як правило, ці способи включають застосування будь-якого мікроорганізму, який синтезує один або декілька вуглеводів, цукрів, біополімерів і/або попередників полімерів в присутності матеріалів, одержаних з використанням способів, описаних в даному документі. У деяких варіантах здійснення ці способи включають застосування будь-якого мікроорганізму, який синтезує один або декілька з ксантану, альгінату, целюлози, ціанофіцину, полі(гамма-глутамінової кислоти), левану, гіалуронової кислоти, органічних кислот, олігосахаридів і полісахаридів, і полігідроксіалканоатів в присутності матеріалів, одержаних з використанням способів, описаних в даному документі. У деяких варіантах здійснення придатні організми придатні, або їх можна модифікувати, щоб вони були придатні, для вживання тваринами і/або людиною, або вони можуть бути загальноновизнаними як безпечні (GRAS).

Додаткові критерії вибору, враховувані при виборі мікроорганізму, можуть включати,

наприклад, урахування того, чи здатний організм продукувати великі кількості вуглеводів, цукрів, біополімерів і/або попередників полімерів (наприклад, ксантану, альгінату, целюлози, ціанофіцину, полі(гамма-глутамінової кислоти), левану, гіалуронової кислоти, органічних кислот, олігосахаридів і полісахаридів, і полігідроксіалканоатів) або чи може він бути

5 модифікований, щоб продукувати їх; чи є виділені культури організму комерційно доступними і/або чи можна організм ефективно виділяти; чи можна мікроорганізм легко підтримувати в культурі; чи є мікроорганізм генетично стабільним; і чи може організм ефективно утилізувати субстрати, продукуювані з використанням способів, описаних в цьому документі (наприклад, чи можна мікроорганізм культивувати на субстраті, що надається).

Вітаміни

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна здійснювати в комбінації зі стадією біоконверсії (наприклад, див. ФІГ. 43В) для одержання вітамінів, наприклад, включаючи, але не обмежуючись ними, вітамін рибофлавін (вітамін В2), вітамін В12 і вітамін С.

15 У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмом *Ashbya gossypii*, і продукований вітамін являє собою рибофлавін (вітамін В2).

У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмами *Bacillus megatherium*, *Pseudomonas denitrificans* і/або видами роду *Propionibacterium*, і продукований вітамін являє собою вітамін В12.

20 У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмом *Saccharomyces* sp., і продукований вітамін являє собою вітамін С.

У деяких варіантах здійснення продукти у вигляді вітамінів можна продукувати з використанням серійного процесу ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Їстівні гриби

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для культивування або вирощування їстівних грибів. Ці гриби

30 можна використовувати як більш високоякісне джерело їжі, ніж перший матеріал (наприклад, біомаса) і другий матеріал, який може бути вжитий тваринами і/або людиною як їжа.

Їстівні гриби являють собою гриби, які ростуть над землею на придатному джерелі живильних речовин. Як використовують в даному описі, термін "їстівний гриб" стосується придатних в їжу грибів, що включають, але не обмежуються ними, гриби з ніжкою (пеньком), шапінкою (зонтиком) і спороносним шаром (пластинкою) на нижній стороні шапинки, і гриби без ніжок, свіжоплодоносні тіла деяких *Ascomycota*, деревні або шкірясті плодоносні тіла деяких *Basidiomycota*, і спори придатних в їжу грибів. У деяких варіантах здійснення термін їстівний гриб включає гриби, їстівні для тварин.

У деяких варіантах здійснення придатні їстівні гриби за даним винаходом включають, але не обмежуються ними, наприклад, гриби, міцелій грибів і спори грибів *Pleurotus sajor-caju*, *Basidiomycota*, *Agaricomycetes*, *Vilvariella volvacea* (гриб padi), *Pleurotus ostreatus* (глива звичайна), *Agaricus bisporus*, *Flammulina velutipes*, *Pleurotus eryngii*, гриби *Ganoderma* і *Cordyceps*.

Способи культивування їстівних грибів відомі в даній галузі (див., наприклад, патент США № 6737065). Після культивування їстівні гриби можна збирати і зберігати для подальшого застосування або їх можна використовувати відразу. Гриби мають відносно низький вміст білка (наприклад, 2-5%) в розрахунку на сирі масу, однак, вміст білка в їстівних грибах може бути підвищений шляхом висушування їстівних грибів (наприклад, 30-50% з розрахунку на суху масу). Таким чином, в деяких варіантах здійснення їстівні гриби, одержані з використанням

50 способів, описаних в даному документі, можна сушити (наприклад, ліофілізувати) або зневоднювати перед застосуванням, наприклад вживанням всередину. У деяких варіантах здійснення їстівні гриби можна змішувати з допоміжним білком і зв'язуючою речовиною і можна текстурувати.

Вирощування рослин без ґрунту

55 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати у вирощуванні рослин без ґрунту. Вирощування рослин без ґрунту являє собою спосіб вирощування рослин з використанням розчинів мінеральних живильних речовин

60 без ґрунту. Рослини можна вирощувати з їх корінням тільки в розчині мінеральних живильних

речовин (культура в розчині) або в інертному середовищі (культура в середовищі), такому як перліт, гравій або мінеральна вата. Трьома основними типами культивування в розчині є статична культура в розчині, культура в розчині з постійною течією і аеропоніка. Матеріали, одержані з використанням способів, описаних в даному документі, можна використовувати окремо або в комбінації з мікродобривами, наприклад нітратом калію, нітратом кальцію, фосфатом калію і сульфатом магнію, з одержанням гідропонного розчину. Різні мікродобрива також можуть бути включені для забезпечення незамінних елементів, наприклад Fe (залізо), Mn (марганець), Cu (мідь), Zn (цинк), B (бір), Cl (хлор) і Ni (нікель). Хелатуючі агенти можна додавати для підвищення розчинності заліза. Протягом життєвого циклу рослин можна використовувати різні гідропонні розчини для посилення умов росту.

Аквакультура

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати в аквакультурі. Наприклад, другий матеріал можна використовувати для годування або іншого підтримання водних видів. Аквакультура являє собою розведення організмів прісної води і солоної води, включаючи молюсків, ракоподібних і водні рослини. На відміну від лову риби, аквакультура, також відома як водне розведення, передбачає культивування водних популяцій в контрольованих умовах. Марикультура стосується аквакультури, здійснюваної в морському середовищі. Конкретні типи аквакультури включають культивування водоростей (виращування бурих водоростей/морської трави і інших водоростей), розведення риб, розведення креветок, розведення устриць і виращування культивованих перлів. Аквапоніка поєднує розведення риб і розведення рослин з використанням симбіотного культивування рослин і водних тварин в рециркуляційному середовищі.

Продукція харчових *Fusarium venenatum*

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для одержання харчових *Fusarium venenatum* (наприклад, які постачаються на ринок під торговою назвою Quorn®). Способи продукції Quorn® описані, наприклад, в патентах США №№ 5935841, 6270816, 5980958 і 3809614, і розглянуті в Weibe (Weibe, Mycologist, 18:17-20, 2004). У сучасних способах продукції Quorn® використовується глюкоза як основне джерело вуглецю. Заміна глюкози субстратом, описаним в даному документі, може знизити витрати, асоційовані з продукцією Quorn®, оскільки субстрати, надані в даному описі, забезпечують більш дешеве джерело вуглецю, ніж глюкоза.

Алкогільні напої

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для одержання спирту, який придатний для вживання людиною. Такі спирти можна використовувати як алкогільні напої або в їх продукції. Наприклад, спирти, продуковані з використанням способів, описаних в даному документі, можна використовувати у виробництві пива, вин, міцних спиртних напоїв і/або газованих напоїв, що містять алкоголь.

Продукти для здоров'я

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для одержання продуктів для здоров'я для застосування у тварин або людини. Такі продукти для здоров'я можуть включати, наприклад, фармацевтичні засоби, нутрицевтики, косметичні засоби, лікувально-косметичні засоби і продукти для краси (наприклад, креми і лосьйони (наприклад, для нанесення на шкіру і/або волосся)). У деяких варіантах здійснення ці продукти для здоров'я можуть включати, наприклад, функціональні продукти харчування, які не обов'язково забезпечують яку-небудь поживну цінність, але які підвищують рухову активність шлунково-кишкового тракту, або які можна використовувати для зниження рівнів холестерину (наприклад, продукти з високим вмістом волокон, що включають розчинні і/або нерозчинні волокна, і продукти, що містять розчинні і/або нерозчинні волокна).

Амінокислоти і похідні амінокислот

Біотехнологічні способи використовували в промисловій продукції амінокислот протягом 50 років (для останнього огляду див. Leuchtenberger et al., Appl. Microbiol. Biotechnol., 69:1-8, 2005). Основні продукти включають підсилювачі смаку і кормові продукти для тварин, такі як L-лізин,

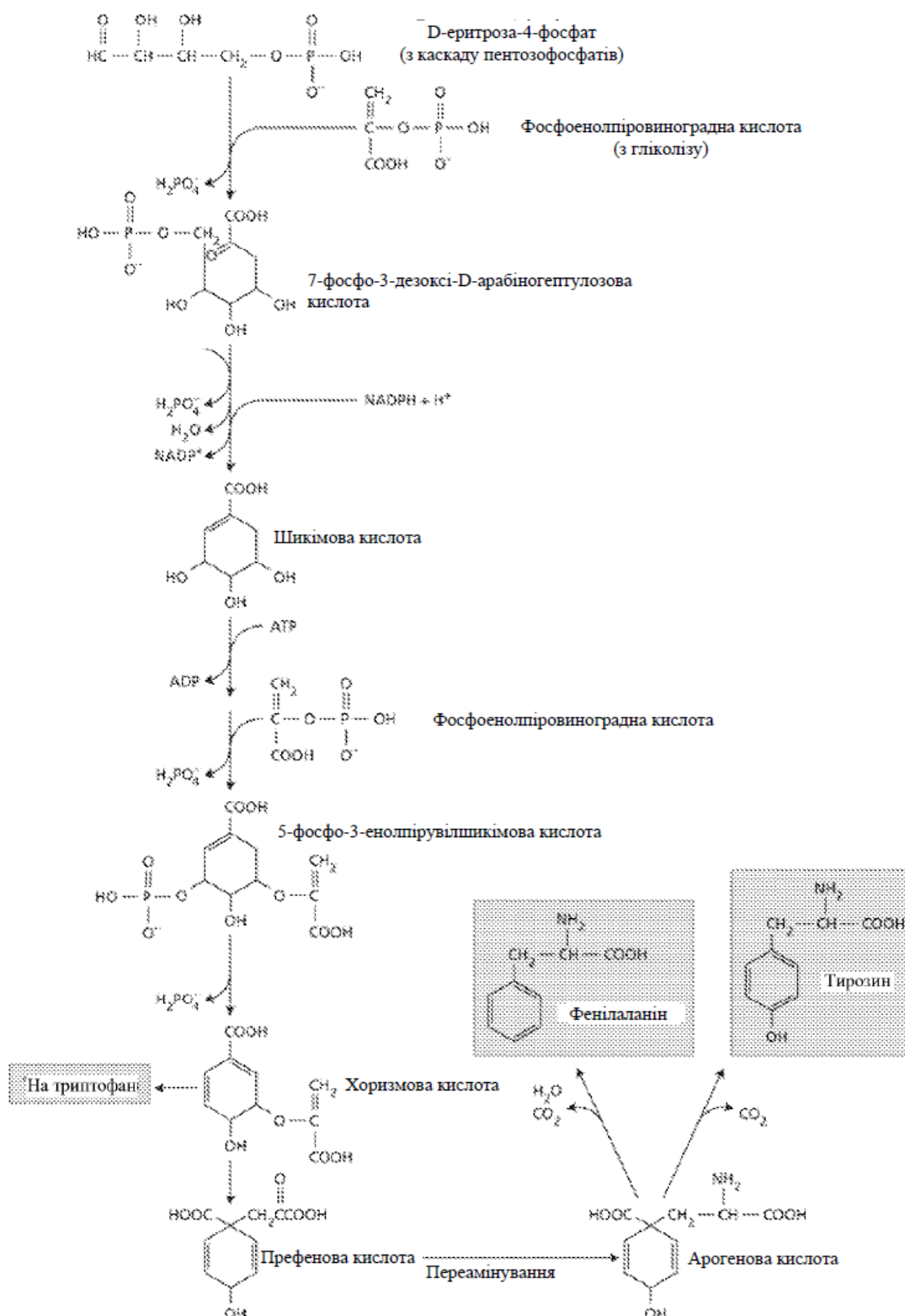
L-треонін і L-триптофан, які звичайно продукують з використанням високоефективних штамів *Corynebacterium glutamicum* (див. Kinoshita et al., Gen. Appl. Microbiol., 3:193-205, 1957, і Kalinowshki et al., J. Biotechnol., 104:5-25, 2003) і *Escherichia coli*, і субстрати, такі як меляси, сахароза або глюкоза (Leuchtenberger, вище).

- 5 У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати амінокислоти і/або похідні
- 10 амінокислот (наприклад, при об'єднанні з джерелом азоту). Ці амінокислоти і похідні можна використовувати, наприклад, як підсилювачі смаку (наприклад, для харчових продуктів), в кормах для тварин, як добавки в їжу і при виробництві фармацевтичних засобів, нутрицевтиків, косметичних засобів і при післяопераційній живильній терапії.

- 15 У деяких варіантах здійснення амінокислоти і похідні амінокислот, які можна експресувати з використанням способів, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, наприклад, L-амінокислоти і D-амінокислоти, такі як L-глутамінова кислота (глутамат мононатрію (MSG)), L-аспарагінова кислота, L-фенілаланін, L-лізин, L-треонін, L-триптофан, L-валін, L-лейцин, L-ізолейцин, L-метіонін, L-гістидин і L-фенілаланін, L-лізин, DL-метіонін і L-триптофан.

- 20 Наприклад, ароматичні амінокислоти триптофан, фенілаланін і тирозин біосинтезують з глюкози через каскад шикимової кислоти (представлений нижче).

Каскад біосинтезу ароматичних амінокислот

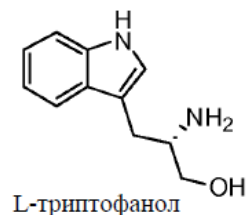
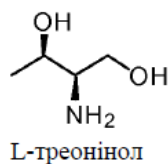
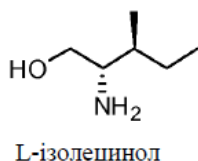
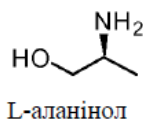


Каскад шикимової кислоти конвертує прості попередники вуглеводів, утворювані при гліколізі і в пентозофосфатному каскаді, в ароматичні амінокислоти. Однією з проміжних сполук каскаду є шикімова кислота, яка дала свою назву всій послідовності реакцій. Каскад шикимової кислоти існує в рослинах, грибах і бактеріях, але не зустрічається у тварин. Тварини не мають шляхів синтезу трьох ароматичних амінокислот - фенілаланіну, тирозину і триптофану, які, таким чином, є незамінними живильними речовинами в раціонах тваринних.

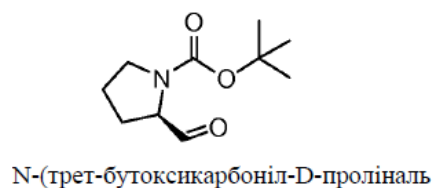
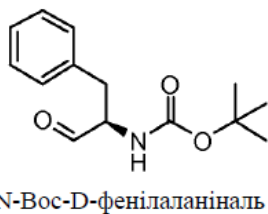
У деяких варіантах здійснення ці амінокислоти можна модифікувати з одержанням похідних амінокислот. Похідні амінокислот включають, але, безумовно, не обмежуються ними, наступні

групи.

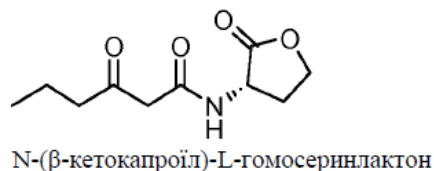
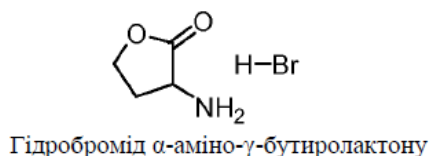
Аміноспирти



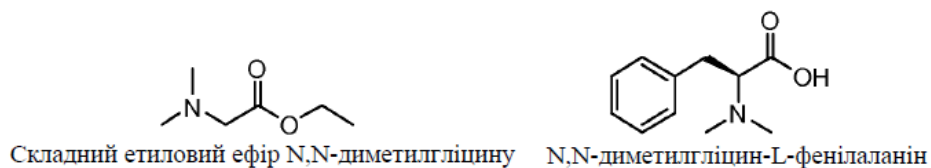
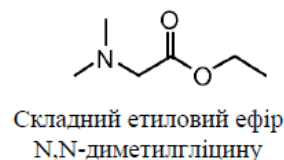
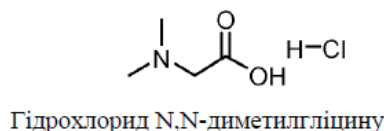
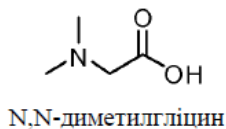
Аміноальдегіди



Амінолактони



N-метиламінокислоти



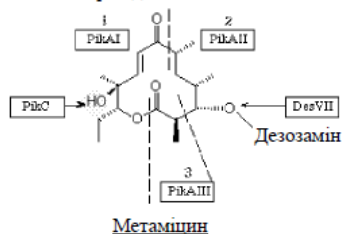
- 5 У деяких варіантах здійснення мікроорганізми (наприклад, бактерії, гриби (наприклад, дріжджі і пліснява) і/або водорості), придатні для застосування для одержання амінокислот, можуть являти собою, але не обмежуватися ними, непатогенні організми і/або організми, які є GRAS. Додаткові критерії вибору, враховувані при виборі мікроорганізму, можуть включати, наприклад, урахування того, чи здатний організм продукувати великі кількості окремого продукту або чи може він бути модифікований, щоб продукувати їх; чи є виділені культури організму комерційно доступними і/або чи можна організм ефективно виділяти; чи можна мікроорганізм легко підтримувати в культурі; чи є мікроорганізм генетично стабільним; і чи можна культивувати організм на субстраті, що надається. Альтернативно або додатково, мікроорганізм може являти собою організм дикого типу (наприклад, немодифікований) або генетично модифікований мікроорганізм (наприклад, мутант), наприклад мікроорганізм, який модифікований або може бути модифікований для надекспресії однієї або декількох вибраних амінокислот і/або похідних амінокислот. Ілюстративні мікроорганізми включають, але не обмежуються ними, молочнокислі бактерії (LAB), E. coli, Bacillus subtilis і Corynebacterium glutamicum (наприклад, ATCC 13032).
- 20 У деяких варіантах здійснення амінокислоти і похідні амінокислот можна експресувати з

використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами розчину для культивування. У деяких варіантах здійснення способи і/або матеріали, описані в даному документі, можуть бути включені в способи, на даний час використовувані в Ajinomoto (Японія), ADM (США), Cheil-Jedang (Південна Корея), Global BioChem (Китай) і BASF and Degussa (Німеччина) для одержання амінокислот і похідних амінокислот.

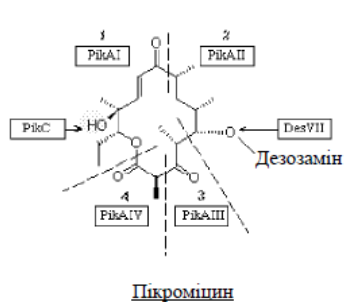
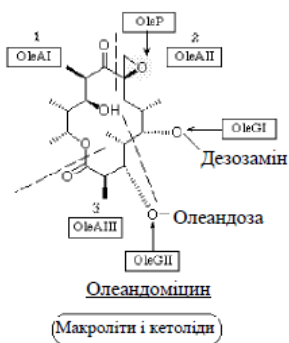
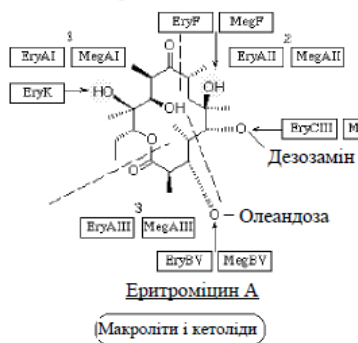
Антибіотики

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, з одержанням другого матеріалу, який може бути використаний як субстрат мікроорганізмами (наприклад, бактеріями, грибами (наприклад, дріжджами і пліснявою) і/або водоростями), здатними продукувати антибіотики, наприклад, включаючи, але не обмежуючись ними, тетрациклін, стрептоміцин, циклогексамід, неоміцин, циклосерин, еритроміцин, канаміцин, лінкоміцин, ністатин, поліміксин В, бацитрацин, даптоміцин, ванкоміцин і ансаміцини або природні продукти, представлені нижче.

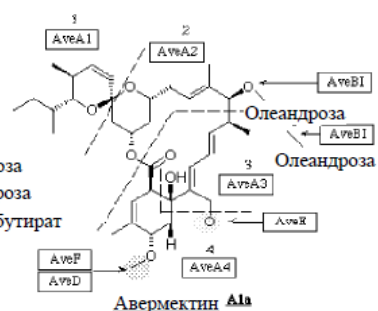
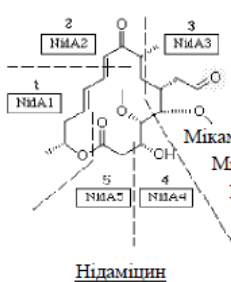
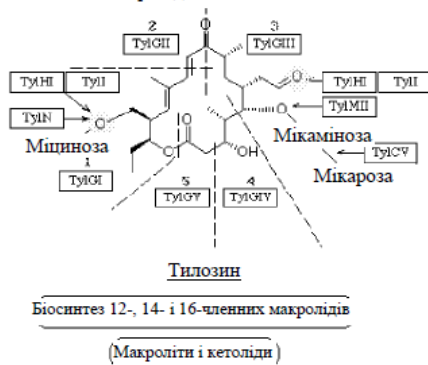
12-членні макроліди



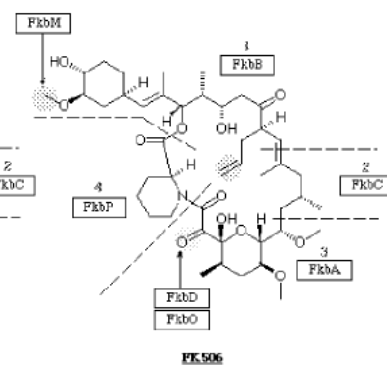
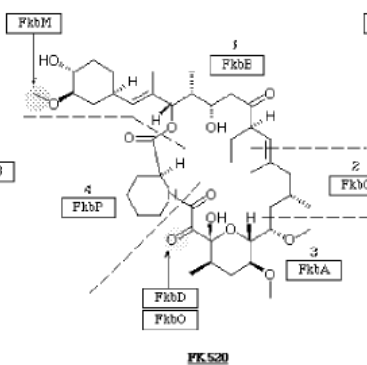
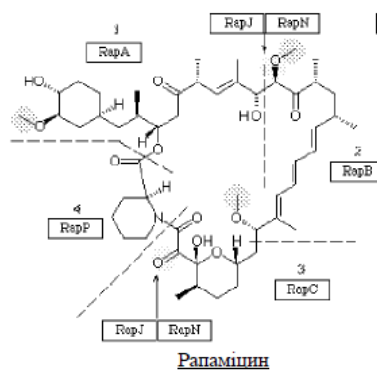
14-членні макроліди



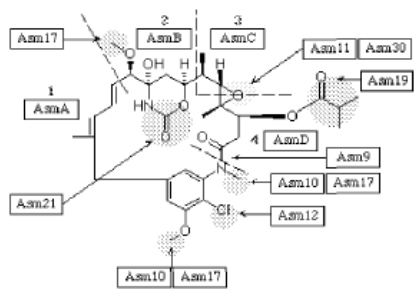
16-членні макроліди



Рапаміцин і споріднені сполуки

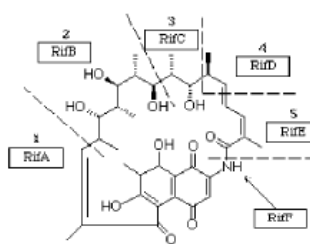


Ансаміцинові антибіотики



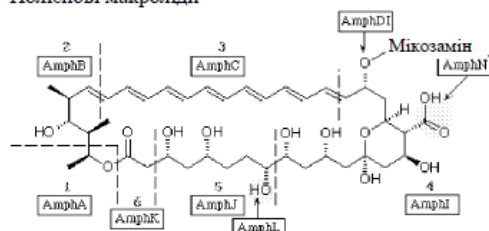
Ансамітоцин Р3

Біосинтез ансаміцинів

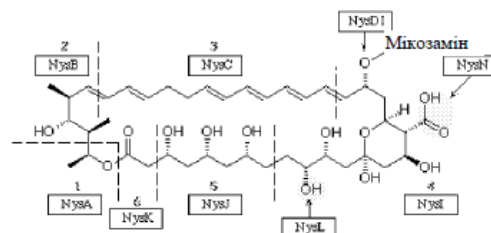


Проансаміцин Х

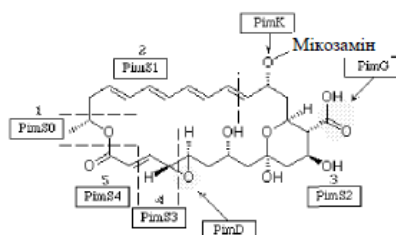
Полієнові макроліди



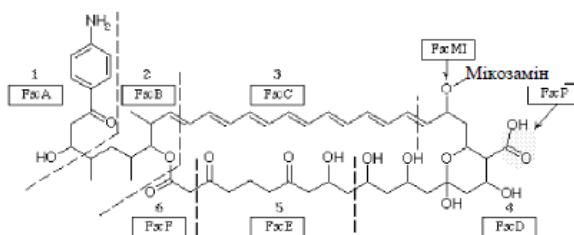
Амфотерицин В



Ністатин А1

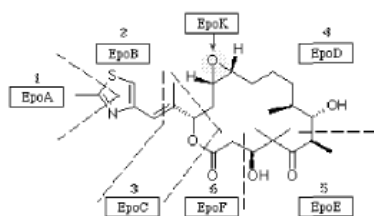


Пімаріцин

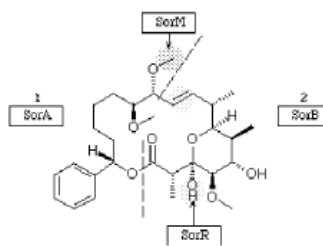


FR-009-III, Кадіиндин D

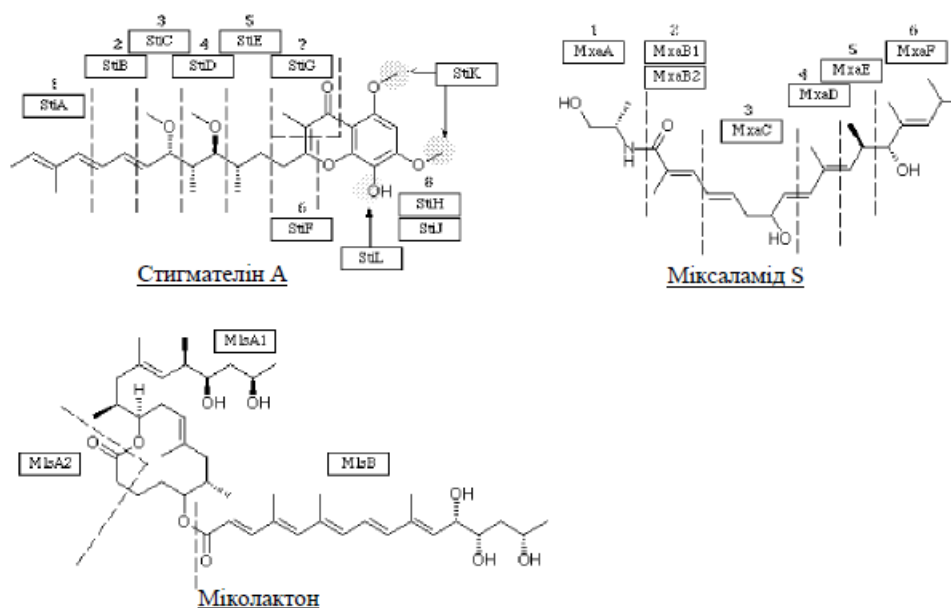
Мікобактеріальні продукти



Епотилон А



Сорафен А



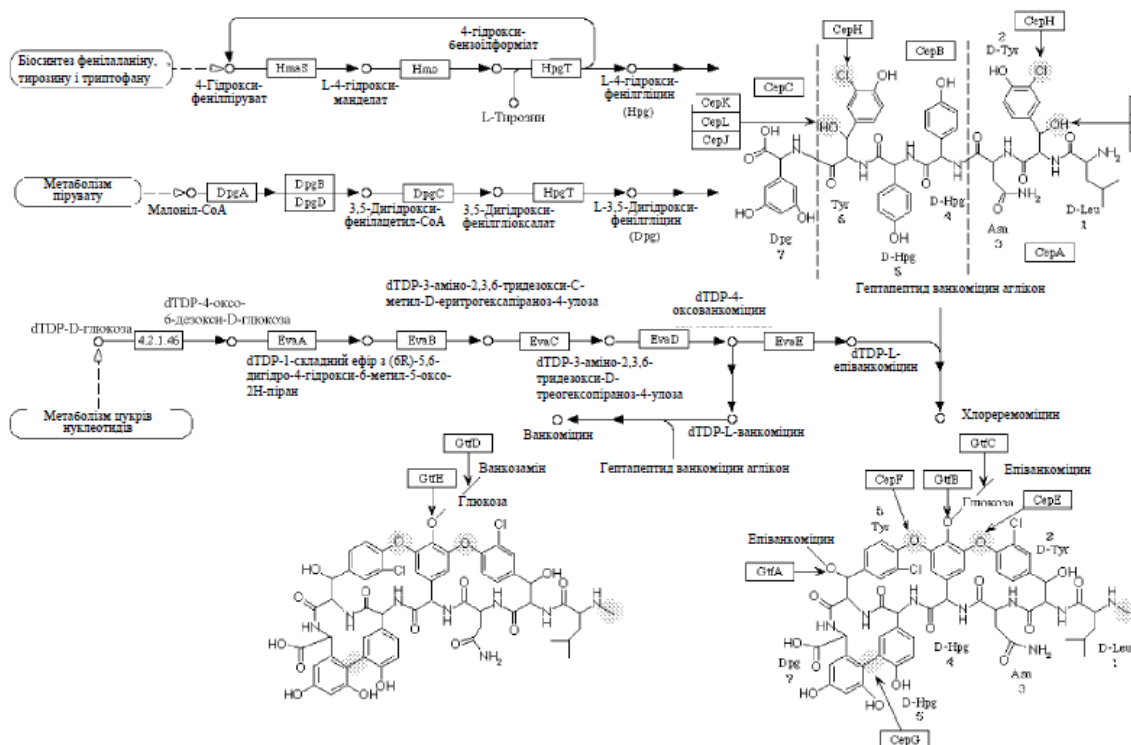
У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмом *Streptomyces* *remosus*, і продукований антибіотик являє собою тетрациклін.

- 5 У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмом *Streptomyces* *griseus*, і продукований антибіотик являє собою стрептоміцин і/або циклогексамід. Біосинтез стрептоміцину проілюстрований нижче, починаючи з D-глюкози.

Біосинтез стрептоміцину

orientalis, і продукований антибіотик являє собою ванкоміцин. Біосинтез ванкоміцину описаний нижче, починаючи з похідного глюкози.

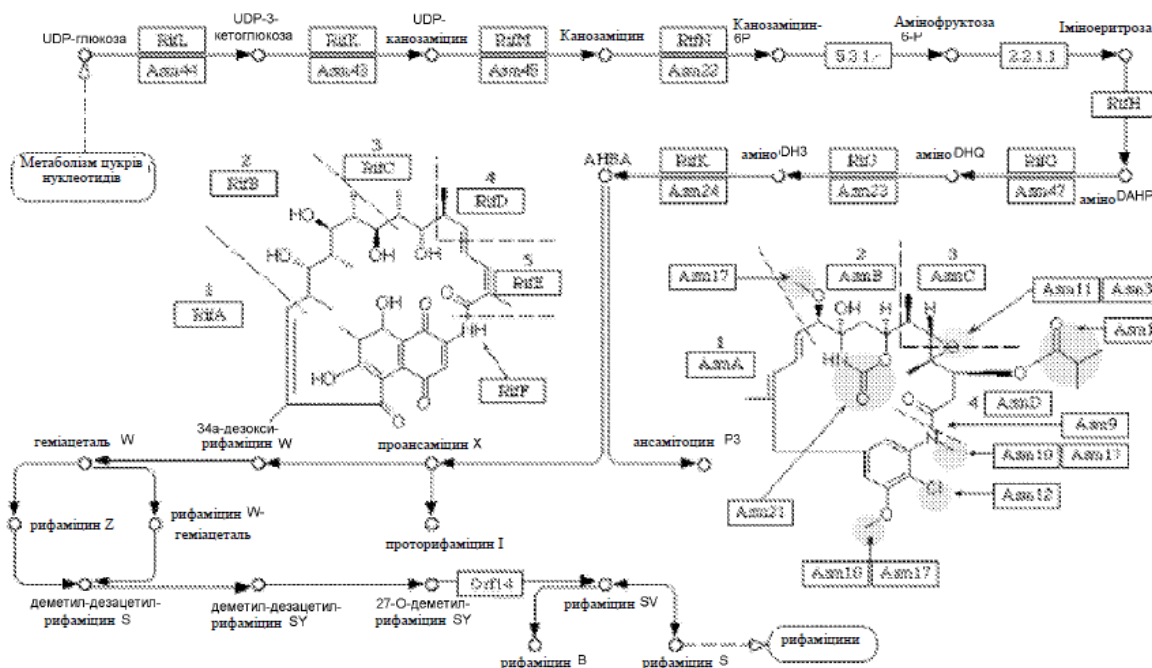
Біосинтез ванкоміцину



5

У деяких варіантах здійснення субстрат використовується двома штамми *Streptomyces hygroscopicus*, і продуковані антибіотики стосуються сімейства ансаміцину. Біосинтез ансаміцину описаний нижче, починаючи з похідного глюкози.

Біосинтез ансаміцину

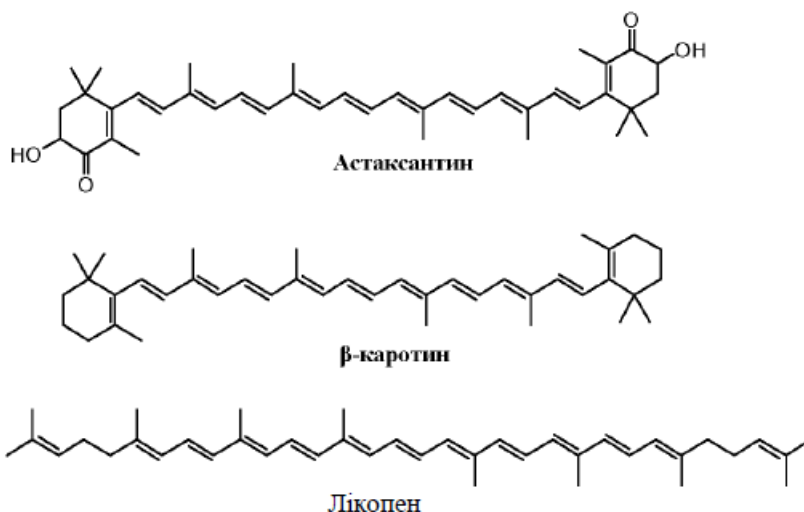


10

Каротиноїди

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси) з одержанням другого матеріалу, який може бути використаний як субстрат мікроорганізмами (наприклад, бактеріями, грибами, дріжджами, пліснявою і/або водоростями), здатними продукувати каротиноїди, включаючи, наприклад, β -каротин, лікопен і астаксантин. Каротиноїди являють собою розчинні у воді натуральні пігменти з 30-50 атомами вуглецю. Промислове застосування каротиноїдів включає їх застосування в живильних добавках, для фармацевтичних цілей, як харчових барвників і в кормах для тварин.

Ілюстративні каротиноїди в промисловості



У деяких варіантах здійснення антибіотичні продукти можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Вакцини

У деяких варіантах здійснення вакцини являють собою імуностимулюючі молекули (наприклад, низькомолекулярні сполуки, пептиди і/або антигенні молекули). У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати вакцини, включаючи, наприклад, вакцину проти грипу (наприклад, універсальну вакцину проти грипу, наприклад універсальну вакцину проти грипу VaxInnate M2e).

У деяких варіантах здійснення вакцинні продукти можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Спеціалізовані хімічні речовини

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати спеціалізовані хімічні речовини, наприклад загусники, ксантан (E 415), регулятори кислотності, лимонна кислота (E 330), натаміцин (E 235), нізин (E 234) і лізоцим (E 1105). У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для продукції чистих хімічних речовин, наприклад смакових добавок і ароматизаторів.

У деяких варіантах здійснення хімічні продукти можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Спирти

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати

для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати спирти, на доповнення до енергетичних продуктів (наприклад, етанолу), описаних вище, наприклад, включаючи, але не обмежуючись ними, ацетон і бутанол. У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмом *Clostridium acetobutylicum*, і продукований спирт являє собою ацетон. У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мутантом мікроорганізму *Clostridium acetobutylicum* IFP 904 (ATCC 39058), і продуковані спирти являють собою ацетон і бутанол.

У деяких варіантах здійснення спиртові продукти можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Кислоти і основи

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати кислоти і основи. У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмами *Acetobacter* і/або *Glucanobacter*, і продукована кислота являє собою оцтову кислоту (наприклад, для застосування у виготовленні оцту).

У деяких варіантах здійснення кислотні і основні продукти можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Ферменти

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати ферменти.

Ілюстративні ферменти, які можна продукувати з використанням способів, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, наприклад, сичужні ферменти, глюкоамілазу, полігалактуроназу, целюлазу, альфа-амілазу, протеазу, бета-глюканазу, пулуланазу, амілоглюкозидазу, фосфоліпазу, ксиланазу, моноглюкозаоксидазу, новоліпазу, ульtralіпазу, ліпазу, мальтогенну амілазу, альфа-ацетодекскарбоксілазу, м'яку протеазу, пектинестеразу, карбогідразу, целобіозоксидазу, пектинліазу, моноксиланазу, трансферазу, ксиланазу пшениці, фітазу, субтилізін, Іt-1-альфа-амілазу, пектат, мананазу, трипсин і лакказу. Застосування таких ферментів (наприклад, окремо або в комбінаціях з одного або декількох ферментів), наприклад у виробництві соків, пивоварній промисловості, крохмальній промисловості, пекарній промисловості, промисловості масел і жирів, м'ясній промисловості, молочній промисловості, спиртовій промисловості, промисловості кормів для тварин, промисловості по виробництву детергентів, текстильній промисловості і промисловості засобів особистої гігієни, відоме в даній галузі.

У деяких варіантах здійснення ферментні продукти можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Фактори росту

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати фактори росту.

Ілюстративні фактори росту, які можна одержувати з використанням способів, описаних в даному документі, включають, але не обмежуються ними, інсуліноподібний фактор росту, фактор росту кератиноцитів (KGF)-1 і -2, епідермальний фактор росту, фібробластний фактор росту, гранулоцитарно-макрофагальний колонієстимулюючий фактор, гормон росту людини, інтерлейкін-1, тромбоцитарний фактор росту і трансформуючий фактор росту-β.

У деяких варіантах здійснення продукти у вигляді факторів росту можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Пластмаси

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати пластмаси або попередники пластмас. У деяких варіантах здійснення субстрат використовується мікроорганізмом *Alcaligenes eutrophas*, і продуковані молекули являють собою В-гідроксибутират і В-гідроксивалерат.

У деяких варіантах здійснення продукти у вигляді пластмас можна продукувати з використанням процесу серійної ферментації з підживленням, в якому живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину.

Добрива

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), здатних продукувати матеріали, які можна використовувати як добрива або в добривах (наприклад, білки, жири і масла, вуглеводи і/або мінерали). У деяких варіантах здійснення добрива, продуковані з використанням способів, описаних в даному документі, можуть являти собою добрива на основі білка або збагачені білком добрива (див. Raungfoo-Ionhienne et al., PNAS, 104:4524-4529, 2008, для огляду добрив на основі білків).

Способи культивування

Як детально описано вище, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей) для одержання матеріалів і продуктів, не обов'язково присутніх (наприклад, по суті не присутніх) або присутніх у великій кількості в першому матеріалі. Вибір мікроорганізмів буде залежати від продукованих продуктів.

Вибір мікроорганізму

При виборі придатних мікроорганізмів для застосування в способах, описаних в даному документі, також можна враховувати декілька додаткових факторів. Наприклад, якщо мікроорганізми будуть використовувати для одержання продукту для здоров'я для застосування у тварин або людини або якщо мікроорганізми будуть використовувати як їжу або при продукції їжі, вибрані мікроорганізми, як правило, є непатогенними і/або загальноновизнаними як безпечні (GRAS). Крім того, вибрані мікроорганізми повинні бути здатні продукувати великі кількості бажаного продукту або вони повинні бути здатні до того, щоб бути модифікованими для продукції великих кількостей бажаного продукту. У деяких варіантах здійснення мікроорганізми також можуть бути комерційно доступними і/або ефективно виділятися, легко підтримуватися в культурі, бути генетично стабільними і/або добре охарактеризованими. Вибрані мікроорганізми можуть являти собою мікроорганізми дикого типу (наприклад, немодифіковані) або генетично модифіковані мікроорганізми (наприклад, мутантні мікроорганізми). У деяких варіантах здійснення генетично модифікований мікроорганізм можна адаптувати для підвищення ним продукування бажаного продукту і/або для підвищення толерантності мікроорганізмів до одного або декількох факторів навколишнього середовища і/або експериментальних умов, наприклад мікроорганізм може бути модифікованим (наприклад, способами інженерії), щоб він витримував температуру, рН, кислоти, основи, азот і рівні кисню за межами діапазону, звичайно переносимого мікроорганізмом. Альтернативно або додатково, мікроорганізми можна модифікувати (наприклад, способами інженерії), щоб вони переносили присутність додаткових мікроорганізмів. У деяких варіантах здійснення мікроорганізми можна модифікувати (наприклад, способами інженерії) для росту з бажаною швидкістю при бажаних умовах.

Культуральні розчини

Як детально описано вище, способи, описані в даному документі, можна використовувати для переробки першого матеріалу (наприклад, біомаси), наприклад для зміни (наприклад, зниження) рівня неподатливості біомаси, для продукції другого матеріалу, який можна використовувати як субстрат для мікроорганізмів (наприклад, бактерій, грибів (наприклад, дріжджів або плісняви) і/або водоростей), наприклад, в культуральному розчині. Як правило, культуральні розчини можуть бути виготовлені, виходячи з їх здатності підтримувати ріст

вибраних мікроорганізмів. На доповнення до субстратів на основі біомаси, одержуваних, як описано в даному документі, культуральні розчини також необов'язково можуть включати додаткове джерело вуглецю (наприклад, глюкозу), воду, солі, амінокислоти або джерело амінокислот. У деяких варіантах здійснення культуральні розчини включають додаткове

джерело азоту. рН цих культуральних розчинів можна адаптувати до потреб вибраного мікроорганізму. Культуральні розчини також необов'язково можуть включати один або декілька антибіотиків для запобігання контамінації.

Деякі культуральні розчини є комерційно доступними, наприклад, комерційно доступні середовища для росту включають середовище Luria Bertani (LB), середовище terrific broth (TB), бульйон для дріжджів і плісняви (YM) (дріжджовий екстракт 3 г/л, екстракт солоду 3 г/л, пептон 5 г/л і декстроза 10 г/л і рН 6,0-рН 8,0), середовище YPG (дріжджовий екстракт, 3 г; мікологічний пептон, 5 г; D-глюкоза, 10 г на літр води) і бактопептон. Середовища для росту можна придбавати в комерційних джерелах (наприклад, Sigma Aldrich або Difco). Культуральні розчини, придатні в даних способах, описані в даній галузі, наприклад, в Ramasamy et al., J. Appl. Biotechnol., 46:117-124, 1979, Young et al., Biotechnol Lett., 14:863-868, 1992, Anupama and Ravindra, Brazilian Archives of Biology and Biotechnol., 44:79-88, 2001, патентах США №№ 3627095, 4379844, 4447530, 4401680, 4526721, 5047332 і 4938972. У деяких варіантах здійснення будь-який з цих комерційно доступних або опублікованих культуральних розчинів можна доповнювати субстратами біомаси, одержуваними, як описано в даному документі.

Однак в деяких варіантах здійснення застосування комерційно доступних середовищ не є найбільш економічно доцільним варіантом. У таких випадках культуральні розчини можна одержувати вручну. У деяких варіантах здійснення культуральні розчини можуть містити, на доповнення до субстратів біомаси, одержаних, як описано в даному документі, на літр води при рН 4-7,5: 1,88-2,357 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,75-1,5 г KH_2PO_4 , 0,25-5 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,25-0,5 г $(\text{FeS})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,25-0,5 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1-1 мл розчину мікроелементів. У деяких варіантах здійснення культуральний розчин, крім того, може включати 114 мг борної кислоти, 480 мг молібдату амонію, 780 мг сульфату міді і 144 мг хлориду марганцю. У деяких варіантах здійснення культуральний розчин може додатково містити 0,5 г екстракту дріжджів і його можна використовувати для культивування дріжджів. У деяких варіантах здійснення культуральний розчин може додатково містити 1,0 г дріжджового екстракту і його можна використовувати для культивування *Zygomonas mobilis*. У деяких варіантах здійснення культуральний розчин може бути адаптований для ферментації етанолу і може містити, на доповнення до субстратів біомаси, одержуваних, як описано в даному документі, на літр води: цукру, еквівалентно 80-160 г глюкози, 1 г KH_2PO_4 , 1,5 г NH_4Cl , 0,16 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,08 г CaCl_2 і 1,0 г дріжджового екстракту.

У деяких варіантах здійснення вибраний мікроорганізм може являти собою дріжджі, і середовище для росту може містити, на доповнення до субстратів біомаси, одержаних, як описано в даному документі, 1,7 г/л азотистої основи дріжджів, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону при рН 5,0.

У деяких варіантах здійснення вибрані мікроорганізми можна культивувати в присутності джерела азоту і/або додаткового джерела азоту (наприклад, коли бажані продукти являють собою білки або амінокислоти). У таких випадках джерело азоту може включати будь-яке джерело азоту, наприклад відходи тваринництва (наприклад, послід птахів), відходи людини, джерела неорганічного азоту, нітрит, нітрат, безводний аміак, нітрат амонію, фосфат діамонію, фосфат моноамонію, яловичину або дріжджовий екстракт. У деяких варіантах здійснення відходи тваринництва і відходи людини можна стерилізувати (наприклад, фільтрувати або автоклаувати) перед застосуванням.

Вибрані мікроорганізми можна культивувати в невеликому масштабі (наприклад, з використанням стандартного лабораторного обладнання і способів, відомих в даній галузі) або у великому масштабі (наприклад, з використанням способів ферментації або промислової ферментації). Вибір культурального розчину залежить від бажаного масштабу культивування.

Умови культивування

Умови культивування клітин (наприклад, температура, рН і потреби в кисні) для більшості організмів відомі в даній галузі і, якщо потрібно, їх можна легко оптимізувати, при необхідності. Наприклад, культивування можна проводити в серійних або безперервних умовах. Температуру, використовувану для культивування клітин, можна вибирати згідно з вибраними мікроорганізмами, так щоб одержати прийнятні виходи і швидкості конверсії субстрату, зокрема вуглецю. Ілюстративні температури знаходяться в діапазоні 25-40°C. Аналогічно значення рН, використовуване для культивування клітин, можна підтримувати в діапазоні, при якому вибрані мікроорганізми виявляють максимальний ріст. Ілюстративні діапазони рН складають рН 5,0-8,0, наприклад рН 6,0-7,0. Крім того, рівні оксигенації можна коректувати, щоб вони підтримувалися

на рівні, який забезпечує оптимальний ріст вибраного мікроорганізму. Наприклад, аеробні організми можна культивувати в середовищі, що містить кисень. Альтернативно анаеробні організми можна культивувати в анаеробному середовищі.

Способи культивування

5 У деяких варіантах здійснення вибрані мікроорганізми можна культивувати без застосування обладнання для ферментації. Наприклад, перший матеріал лігноцелюлозної біомаси з першим рівнем неподатливості можна переробляти для одержання другого матеріалу із зміненим (наприклад, зниженим) рівнем неподатливості. Потім цей другий матеріал можна використовувати на стадії біоконверсії для одержання продукту, не присутнього в першому

10 матеріалі лігноцелюлозної біомаси. У деяких варіантах здійснення цей другий матеріал можна комбінувати (наприклад, в рідкому середовищі або в культурі) у флаконі для культивування клітин з одним або декількома мікроорганізмами в умовах, придатних для росту мікроорганізмів і утворення продукту. Потім культуру можна інкубувати протягом періоду часу, достатнього для утворення продукту.

15 У деяких варіантах здійснення все обладнання для культивування клітин стерилізують, або воно є стерильним перед застосуванням.

Дрібномасштабні способи

У деяких варіантах здійснення вибрані мікроорганізми можна культивувати з використанням настільного обладнання для ферментації. Наприклад, перший матеріал лігноцелюлозної біомаси з першим рівнем неподатливості можна переробляти з одержанням другого матеріалу із зміненим (наприклад, зниженим) рівнем неподатливості. Потім цей другий матеріал можна використовувати на стадії біоконверсії для одержання продукту, не присутнього в першому матеріалі лігноцелюлозної біомаси. У деяких варіантах здійснення другий матеріал можна комбінувати з вибраними мікроорганізмами і культивувати в настільному ферментері,

25 ферментері Braun (B. Braun Biotech, Aylesbury, Bucks) Biostat ER3 з робочим об'ємом 2,8 літра, в середовищі для росту і в умовах культивування, придатних для росту мікроорганізмів і утворення продукту. Потім процес можна підтримувати протягом періоду часу, достатнього для утворення продукту. Ілюстративні параметри, що задаються, включають: температуру 20-45°C; pH 3-9 (яку можна підтримувати автоклавуванням); з певними швидкостями струшування і швидкостями потоку повітря (наприклад, приблизно 1000 об./хв. і 2 л/хв., відповідно). Крім того, спінування необов'язково можна пригнічувати шляхом додавання в певний час піногасника, наприклад протипінного масла на основі поліпропіленгліколю.

30

Великомасштабні способи

У деяких варіантах здійснення вибрані мікроорганізми можна культивувати з використанням обладнання для великомасштабної ферментації. Наприклад, перший матеріал лігноцелюлозної біомаси з першим рівнем неподатливості можна переробляти з одержанням другого матеріалу із зміненим (наприклад, зниженим) рівнем неподатливості. Потім цей другий матеріал можна використовувати на стадії біоконверсії для одержання продукту, не присутнього в першому матеріалі лігноцелюлозної біомаси. У деяких варіантах здійснення другий матеріал можна комбінувати з вибраними мікроорганізмами і культивувати, наприклад, в біореакторі з ємністю, що перемішується (наприклад, в біореакторі з ємністю, що перемішується, об'ємом 300 л). Альтернативно або додатково, другий матеріал можна комбінувати з вибраними мікроорганізмами і культивувати в ерліфтному (цикл зміни тиску) біореакторі (наприклад, в ерліфтному біореакторі об'ємом 40000 л, що виготовляється RHM і ICI для продукції Quorn®). У

40

45 обох випадках другий матеріал можна комбінувати з вибраними мікроорганізмами в культуральному розчині в умовах культивування, придатних для росту мікроорганізмів і утворення продукту. Потім процес можна підтримувати протягом періоду часу, достатнього для утворення продукту.

У деяких варіантах здійснення вибрані мікроорганізми можна культивувати з використанням серійної ферментації з підживленням (наприклад, серійна ферментація з підживленням з фіксованим об'ємом або серійна ферментація з підживленням із змінним об'ємом), при якій живильні речовини додають контрольованим чином згідно з потребами культурального розчину (див. ФІГ. 44 і ФІГ. 45). У процесі серійної ферментації з підживленням обмежуючі ріст субстрати додають в культуральний розчин у висококонцентрованої формі або в газоподібній формі, яка не змінює об'єм культурального розчину. Після досягнення ферментацією певної стадії, об'єм культурального розчину необов'язково можна видаляти і замінювати свіжим культуральним розчином. На такій стадії об'єм культурального розчину, не видаленого з ферментера, служить як вихідна культура для наступного циклу, і видалений об'єм містить бажаний продукт. Такий процес називають в даній галузі циклічним культивуванням з

50

55

60 підживленням для культури з фіксованим об'ємом. Однією з переваг застосування циклічного

культивування з підживленням для культури з фіксованим об'ємом є те, що бажані продукти можна одержувати до завершення процесу ферментації. Крім того, циклічне культивування з підживленням для процесу культивування з фіксованим об'ємом може бути безперервним. У процесі серійної ферментації з підживленням із змінним об'ємом, обмежуючі ріст субстрати додають по мірі необхідності для стимуляції подальшого росту культури в концентрації, що дорівнює концентрації вихідної культури. Отже, загальний об'єм культури зростає. Цей процес можна повторювати доти, поки об'єм культури не досягне ємності ферментера. У цьому способі є переважними більш великі ємності для ферментації, оскільки такі ємності вміщують більш великі об'єми культурального розчину. Потім з культурального розчину можна одержувати бажані продукти, наприклад, в кінці процесу ферментації. Обидва цих серійних процеси з підживленням дозволяють оптимальні виходи і продуктивність. У деяких варіантах здійснення процесу може включати надання постійно окисненої води, наприклад, з використанням ерліфтної системи ферментації.

Серійні процеси з підживленням також описані в патентній заявці Європи № 533039.

Після ферментації вибраний мікроорганізм і/або продукт можна збирати і необов'язково виділяти і/або очищати. Способи збирання мікроорганізмів з культуральних розчинів включають, наприклад, центрифугування і/або фільтрацію.

Додаткова переробка для одержання продуктів харчування

Культури для застосування, наприклад, як їжі, що вживається всередину, для тварин і/або людей можна додатково переробляти, наприклад, з використанням способів, описаних в патентах США №№ 5935841; 6270816; 5980958 і 3809614. Альтернативно або додатково, зібраний організм можна обробляти для зниження вмісту в ньому нуклеїнових кислот, наприклад, з використанням способу патенту Великобританії № 1440642; відділяти, якщо бажано, наприклад, з використанням способу патенту Великобританії № 1473654, або шляхом фільтрації або центрифугування; і можна модифікувати його смак, наприклад, з використанням способів патентів Великобританії №№ 1508635; 1502455; 1496113 і/або 1587828.

Люди не мають ферменту урикази для каталізу конверсії сечової кислоти в розчинний алантоїн. Вживання мікробних клітин, які містять високі рівні нуклеїнової кислоти, таким чином, може привести до підвищених рівнів сечової кислоти і до ускладнень, асоційованих з ними у людини. Таким чином, в деяких варіантах здійснення нуклеїнові кислоти можна видаляти або можна знижувати їх кількість в зразках, що містять мікробні клітини або продукти харчування, одержані з мікробних клітин (наприклад, білки, жири, масла і вуглеводи), перед вживанням людиною, наприклад, з використанням способів, описаних Lawford і Lewis (патент США № 4330464). У деяких варіантах здійснення нуклеїнові кислоти можна видаляти або можна знижувати їх кількість в зразках, що містять мікробні клітини або продукти харчування, одержані з мікробних клітин (наприклад, білки, жири, масла і вуглеводи), перед вживанням людиною, наприклад, з використанням способів, описаних в патенті США № 6270816. Наприклад, мікробні клітини можна знищувати і одночасно зменшувати кількість їх нуклеїнових кислот шляхом швидкого нагрівання культурального розчину до щонайменше 60°C. Цей процес можна використовувати для стимуляції втрати життєздатності і виходу частини клітинних нуклеїнових кислот (наприклад, ДНК і РНК) в супернатант. Після нагрівання культуральний розчин можна центрифугувати і промивати для видалення нуклеїнових кислот.

У деяких варіантах здійснення співвідношення білок:РНК для білка в зразку для вживання людиною повинно складати щонайменше 12:1. У деяких варіантах здійснення загальний вміст нуклеїнових кислот в зразку для вживання людиною можна знижувати до приблизно 2% (наприклад, 2%, менше ніж 2%, 0,1-2,0%, 0,1-1,5%, 0,1-1%, 0,1-0,5%, 0,1-0,3%, 0,1%) сухої маси зразка.

У деяких варіантах здійснення перед вживання тваринами (наприклад, для кожного конкретного виду) можна проводити оцінку живильних властивостей і/або токсикологічну оцінку зразків, що містять мікробні клітини або харчові продукти, одержані з мікробних клітин (наприклад, білки, жири, масла і вуглеводи).

У деяких варіантах здійснення мікробні білки можуть бути висушеними, ліофілізованими, або вони можуть бути в розчині, і вони можуть бути присутніми у виділеній формі або в присутності одного або декількох додаткових харчових джерел.

У деяких варіантах здійснення зразки, що містять мікробні клітини або харчові продукти, одержані з мікробних клітин (наприклад, білки, жири, масла і вуглеводи), можна виготовляти у вигляді харчових гелів. Якість гелю можна оцінювати з використанням тестів напруження і розтягнення, наприклад, з використанням торсійного способу Wu et al., J. Tex. Studies, 16:53-74 (1985) або за допомогою гелеметра моделі Rheo Tex AP-83 (Sun Sciences Co. Seattle, WA, USA). Як правило, величини напруження (пружний компонент) більше ніж від 1,9 до 2,0 і

величини розтягнення 30-35 кПа є достовірною ознакою міцності гелю.

У деяких варіантах здійснення зразки, що містять мікробні клітини або продукти харчування, одержані з мікробних клітин (наприклад, білки, жири, масла і вуглеводи), можна ароматизувати і/або забарвлювати, наприклад, для підвищення смакової привабливості для даних видів.

5 У деяких варіантах здійснення зразки, що містять мікробні клітини або харчові продукти, одержані з мікробних клітин (наприклад, білки, жири, масла і вуглеводи), можна використовувати як аналоги м'яса або при одержанні аналогів м'яса. "Аналог м'яса" являє собою промисловий термін для замінників м'яса або синтетичного м'яса, виготовленого, головним чином, з нетваринного джерела, наприклад з рослинних білків.

10 У деяких варіантах здійснення перед вживанням тваринами і/або людиною враховують цінність відносно здоров'я і поживну цінність харчових продуктів, одержаних з мікробних клітин (наприклад, білків, жирів, масел і вуглеводів), описаних в даному документі.

Склади продуктів

15 У деяких варіантах здійснення харчові продукти, описані в даному документі, можна використовувати як харчові продукти або для їх одержання (наприклад, твердих або рідких харчових продуктів). У деяких варіантах здійснення харчові продукти можна використовувати окремо або можна комбінувати. У деяких варіантах здійснення харчові продукти можна комбінувати з матеріалами, поліпшуючими текстуру (наприклад, білок пшениці). У деяких варіантах здійснення харчові продукти, описані в даному документі, можна виготовляти як

20 альтернативи м'ясу (див., наприклад, Quorn®, що виготовляється Marlow Foods, UK). У деяких варіантах здійснення харчові продукти, описані в даному документі, можна комбінувати з іншими білками, джерелами білків або продуктами харчування, наприклад мікобілком, текстурованим рослинним білком, тофу, темпе, місо, соєвими продуктами і/або пшеничним білком.

25 У деяких варіантах здійснення будь-який з продуктів і співпродуктів, описаних в даному документі, можна комбінувати зі смаковими добавками і/або барвниками, наприклад тонкими хімічними смаковими добавками і ароматизаторами.

Переробка води

30 У процесах, описаних в даному документі, коли в будь-якому процесі використовують воду, вона може являти собою побутові стічні води, наприклад міські стічні води, або фекальні води. У деяких варіантах здійснення побутові або фекальні води стерилізують перед застосуванням. Стерилізацію можна проводити з використанням будь-якого бажаного способу, наприклад стерилізацією шляхом опромінення, за допомогою пари або хімічною стерилізацією.

ПРИКЛАДИ

35 Представлені нижче приклади призначені для ілюстрації і не обмежують ідеї цього опису.

Приклад 1 - Одержання волокнистого матеріалу з паперу з багатошаровим покриттям

Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистих картонних коробок для соку об'ємом півгалона (1,9 л), виготовленого з білого крафт-картону без друку, що має об'ємну густину 20 фунт/фут³ (0,32 г/см³), одержують від International Paper. Кожну картонну коробку складають до

40 плоского стану, а потім подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Baugh зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою,

45 нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма (0,2 см)).

Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Модель SC30 обладнана чотирма обертовими лезами, чотирма фіксованими

50 лезами і розвантажувальним ситом, що має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Волокнистий матеріал має площу поверхні BET 0,9748 м²/г +/- 0,0167 м²/г, пористість 89,0437% і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1260 г/мл. Середня довжина волокон становить 1,141 мм, і середня ширина волокон становить 0,027 мм, даючи середнє L/D 42:1. Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу представлений на ФІГ. 26.

Приклад 2 - Одержання волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

60 Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистого відбіленого крафт-картону, що має об'ємну

густину 30 фунт/фут³ (0,48 г/см³), одержують від International Paper. Матеріал складають до плоского стану, а потім подають в пристрій для подрібнення 3 hr Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма (0,2 см)). Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між фіксованими обертовими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Волокнистий матеріал має площу поверхні BET 1,1316 м²/г +/- 0,0103 м²/г, пористість 88,3285% і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1497 г/мл. Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1. Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу представлений на ФІГ. 27.

Приклад 3 - Одержання двічі роздробленого волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистого відбіленого крафт-картону, що має об'ємну густину 30 фунт/фут³ (0,48 г/см³), одержують від International Paper. Матеріал складають до плоского стану, а потім подають в пристрій для подрібнення 3 hr Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті (див. вище). Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/16 дюйма (0,16 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Матеріал, одержаний після першого дроблення, знов подають в ту ж описану вище установку і знов дроблять. Одержаний волокнистий матеріал має площу поверхні BET 1,4408 м²/г +/- 0,0156 м²/г, пористість 90,8998% і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1298 г/мл. Середня довжина волокон становить 0,891 мм, і середня ширина волокон становить 0,026 мм, даючи середнє L/D 34:1. Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу представлений на ФІГ. 28.

Приклад 4 - Одержання тричі роздробленого волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистого відбіленого крафт-картону, що має об'ємну густину 30 фунт/фут³ (0,48 г/см³), одержують від International Paper. Матеріал складають до плоского стану, а потім подають в пристрій для подрібнення 3 hr Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал, що виходить з пристрою для подрібнення, нагадував конфеті (див. вище). Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти краями лез. Матеріал, одержаний після першого дроблення, знов подають в ту ж описану вище установку, і сито замінюють ситом з отворами 1/16 дюйма (0,16 см). Матеріал дроблять. Матеріал, одержаний після другого дроблення, знов подають в ту ж описану вище установку, і сито замінюють ситом з отворами 1/32 дюйма (0,08 см). Цей матеріал дроблять. Одержаний волокнистий матеріал має площу поверхні BET 1,6897 м²/г +/- 0,0155 м²/г, пористість 87,7163% і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1448 г/мл. Середня довжина волокон становить 0,824 мм, і середня ширина волокон становить 0,0262 мм, даючи середнє L/D 32:1.

Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25X, волокнистого матеріалу представлений на ФІГ. 29.

Приклад 5 - Одержання ущільненого волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-паперу без додавання зв'язуючої речовини

5 Волокнистий матеріал одержують згідно з прикладом 2. Приблизно 1 фунтом (454 г) води оббризкують кожні 10 фунтів (4540 г) волокнистого матеріалу. Волокнистий матеріал ущільнюють з використанням преса для гранулювання California Pellet Mill 1100, діючого при 75°C. Одержують гранули, що мають об'ємну густину в діапазоні від приблизно 7 фунт/фут³ (0,11 г/см³) до приблизно 15 фунт/фут³ (0,24 г/см³).

10 Приклад 6 - Одержання ущільненого волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону зі зв'язуючою речовиною

Волокнистий матеріал одержують згідно з прикладом 2.

Приготовляють вихідний розчин POLYOXTM WSR N10 (поліоксіетилен) у воді в концентрації 2 мас. %.

15 Приблизно 1 фунтом (454 г) сток-розчину оббризкують кожні 10 фунтів (4540 г) волокнистого матеріалу. Волокнистий матеріал ущільнюють з використанням преса для гранулювання California Pellet Mill 1100, діючого при 75°C. Одержують гранули, що мають об'ємну густину в діапазоні від приблизно 15 фунт/фут³ (0,24 г/см³) до приблизно 40 фунт/фут³ (0,64 г/см³).

20 Приклад 7 - Зменшення молекулярної маси целюлози у волокнистому крафт-папері гамма-випромінюванням при мінімальному окисненні

Волокнистий матеріал одержують згідно з прикладом 4, а потім ущільнюють згідно з прикладом 5.

25 Ущільнені гранули поміщають в скляну ампулу, що має максимальну ємність 250 мл. Скляну ампулу вакуумують під високим вакуумом (10⁻⁵ тор) протягом 30 хвилин, а потім зворотно заповнюють газоподібним аргоном. Ампулу запаюють під аргоном. Гранули в ампулі опромінюють гамма-випромінюванням протягом приблизно 3 годин при рівні дози приблизно 1 Мрад на годину з одержанням опроміненого матеріалу, в якому целюлоза має більш низьку молекулярну масу, ніж в вихідному матеріалі волокнистого крафт-паперу.

30 Приклад 8 - Зменшення молекулярної маси целюлози у волокнистому крафт-папері гамма-випромінюванням при максимальному окисненні

Волокнистий матеріал одержують згідно з прикладом 4, а потім ущільнюють згідно з прикладом 5.

35 Ущільнені гранули поміщають в скляну ампулу, що має максимальну ємність 250 мл. Скляну ампулу запаюють в атмосфері повітря. Гранули в ампулі опромінюють гамма-випромінюванням протягом приблизно 3 годин при рівні дози приблизно 1 Мрад на годину з одержанням опроміненого матеріалу, в якому целюлоза має більш низьку молекулярну масу, ніж в вихідному матеріалі волокнистого крафт-паперу.

Приклад 9 - Способи визначення молекулярної маси целюлозних і лігноцелюлозних матеріалів з допомогою гель-проникної хроматографії

40 Целюлозні і лігноцелюлозні матеріали для аналізу обробляють згідно з прикладом 4. Матеріали зразків, представлені в наступних таблицях, включають крафт-папір (P), пшеничну солому (WS), люцерну (A) і просо (SG). Число "132" в ID зразка стосується розміру частинок матеріалу після дроблення через сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см). Число після дефіса стосується дозування радіаційного випромінювання (Мрад) і "US" стосується ультразвукової обробки. Наприклад, ID зразка "P132-10" стосується крафт-паперу, який піддавали дробленню до розміру частинок калібру 132 і опромінювали дозою 10 Мрад.

Таблиця 1

Пікова середня молекулярна маса опроміненого крафт-паперу

Джерело зразка	ID зразка	Дозування ¹ Мрад	Ультразвук ²	Середня ММ ± стандартне відхилення
Крафт-папір	P132	0	Ні	32853±10006
	P132-10	10	“	61398±2468**
	P132-100	100	“	8444±580
	P132-181	181	“	6668±77
	P132-US	0	Так	3095±1013

** Низькі дози опромінення, мабуть, підвищують молекулярну масу деяких матеріалів.

¹Рівень дозування = 1 Мрад/год.²Обробка протягом 30 хвилин ультразвуком 20 кГц з використанням рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції, де матеріал диспергований у воді.

Таблиця 2

Пікова середня молекулярна маса опромінених матеріалів

ID зразка	№ піка	Дозування ¹ Мрад	Ультразвук ²	Середня ММ ± стандартне відхилення
WS132	1	0	Ні	1407411±175191
	2	“	“	39145±3425
	3	“	“	2886±177
WS132-10*	1	10	“	26040±3240
WS132-100*	1	100	“	23620±453
A132	1	0	“	1604886±151701
	2	“	“	37525±3751
	3	“	“	2853±490
A132-10*	1	10	“	50853±1665
	2	“	“	2461±17
A132-100*	1	100	“	38291±2235
	2	“	“	2487±15
SG132	1	0	“	1557360±83693
	2	“	“	42594±4414
	3	“	“	3268±249
SG132-10*	1	10	“	60888±9131
SG132-100*	1	100	“	22345±3797
SG132-10-US	1	10	Так	86086±43518
	2	“	“	2247±468
SG132-100-US	1	100	“	4696±1465

*Піки об'єднуються після обробки.

**Низькі дози опромінення, мабуть, підвищують молекулярну масу деяких матеріалів.

¹Рівень дозування = 1 Мрад/год.²Обробка протягом 30 хвилин ультразвуком 20 кГц з використанням рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції, де матеріал диспергований у воді.

- 5 Гель-проникну хроматографію (GPC) використовують для визначення розподілу молекулярної маси полімерів. У ході аналізу GPC розчин зразка полімеру пропускають через колонку, заповнену пористим гелем, що вловлює невеликі молекули. Зразок розділяється на основі розміру молекул, причому більш великі молекули елюються швидше молекул менших розмірів. Час утримання кожного компонента найчастіше визначають за допомогою індексу рефракції (RI), розсіювання світла при випаровуванні (ELS) або ультрафіолетового випромінювання (UV) і порівнюють з калібрувальною кривою. Потім одержані дані
- 10 використовують для обчислення розподілу молекулярної маси для зразка.

Розподіл молекулярної маси використовують для охарактеризації синтетичних полімерів замість індивідуальної молекулярної маси. Для охарактеризації цього розподілу використовують статистичні середні значення. Найбільш поширеним з цих середніх значень є "середньочислова молекулярна маса" (M_n) і "середньозважена молекулярна маса" (M_w).

5 Способи обчислення цих величин описані, наприклад, в прикладі 9 PCT/US/2007/022719.

Індекс полідисперсності або PI визначають як відношення M_w/M_n . Чим більш високим є PI, тим більш широким або більш дисперсним є розподіл. Найбільш низьке значення, яке може мати PI, становить 1. Воно відповідає монодисперсному зразку, тобто полімеру, в якому всі молекули в розподілі мають однакову молекулярну масу.

10 Пікове значення молекулярної маси (M_p) є іншою описовою ознакою, що визначається як мода розподілу молекулярної маси. Воно означає молекулярну масу, яка найбільш поширена в розподілі. Ця величина також дає представлення про розподіл молекулярної маси.

Більшість вимірювань GPC проводять відносно різних стандартів полімерів. Точність результатів залежить від того, наскільки близько характеристики аналізованого полімеру збігаються з характеристиками використовуваного стандарту. Очікувана помилка відтворюваності між різними серіями визначень, каліброваними по окремої, становить приблизно 5-10% і є характерною для обмеженої точності визначень GPC. Таким чином, результати GPC є найбільш придатними, коли проводять порівняння між розподілами молекулярної маси різних зразків в ході однієї серії визначень.

20 Для лігноцелюлозних зразків перед аналізом GPC потрібна підготовка. Спочатку приготують насичений розчин (8,4% по масі) хлориду літію (LiCl) в диметилацетаміді (DMAc). Приблизно 100 мг кожного зразка додають приблизно до 10 г свіжоприготованого насиченого розчину LiCl/DMAc, і суміші нагрівають приблизно до 150-170°C при перемішуванні протягом 1 години. Одержані розчини мають колір, головним чином, від ясно-жовтого до темно-жовтого. Температуру розчинів знижують приблизно до 100°C і їх нагрівають протягом додаткових 2 годин. Потім температуру розчинів знижують приблизно до 50°C, і розчини зразків нагрівають протягом приблизно від 48 до 60 годин. Потрібно зазначити, що зразки, опромінені при 100 Мрад, легше солюбілізувати в порівнянні з їх необробленими аналогами. Крім того, роздроблені зразки (позначені числом 132) мають трохи більш низьку середню молекулярну масу в порівнянні з ненарізними зразками.

30 Одержані розчини зразків розбавляють 1:1 з використанням DMAc як розчинника і фільтрують через 0,45-мкм фільтр PTFE. Потім відфільтровані розчини зразків аналізують за допомогою GPC. Пікова середня молекулярна маса (M_p) зразків, при визначенні гель-проникною хроматографією (GPC), узагальнено представлена в таблицях 1 і 2, як указано вище, в умовах аналізу, представлених в таблиці 3. Кожний зразок приготують в двох екземплярах, і кожний препарат зразка аналізують в двох паралелях (дві ін'єкції), усього з чотирма ін'єкціями на зразок. Для одержання калібрувальної кривої для шкали молекулярної маси приблизно від 580 до 750000 Дальтон використовують полістиролові стандарти PS1A і PS1B EasiCal.

40

Таблиця 3

Умови аналізу GPC

Пристрій:	Waters Alliance GPC 2000 Plgel 10 μ Mixed-B
Колонки (3):	S/N's: 10M-MB-148-83; 10M-MB-148-84; 10M-MB-174-129
Рухома фаза (розчинник)	0,5% LiCl в DMAc (1,0 мл/хв.)
Температура колонки/детектора	70°C
Температура інжектора	70°C
Розмір петлі зразка	323,5 мкл

Приклад 10 - Визначення кристалічності опроміненого матеріалу за допомогою рентгенодифракції

45 Рентгенодифракція (XRD) являє собою спосіб, за допомогою якого кристалічний зразок опромінюють моноенергетичними рентгенівськими променями. Реєструють взаємодію структури решітки зразка з цими рентгенівськими променями, і вона дає інформацію про кристалічну структуру, що піддається опроміненню. Одержаний характерний "відбиток" дозволяє ідентифікацію кристалічних сполук, присутніх в зразку. З використанням аналізу

відповідності по всьому патерну (the Rietvelt Refinement) можна проводити кількісні аналізи зразків, що містять більше однієї кристалічної сполуки.

Кожний зразок поміщають на тримач з нульовим фоном і поміщають в дифрактометр Phillips PW1800, що використовує радіаційне випромінювання Cu. Потім проводять сканування в діапазоні від 5° до 50° з розміром кроку 0,05° і часом підрахунку 2 години в кожному випадку.

Після одержання дифрактограм ідентифікують фази за допомогою Powder Diffraction File, опублікованого International Centre for Diffraction Data. У всіх зразках ідентифікована кристалічна фаза являє собою целюлозу - Ia, яка має триклінну структуру.

Відмітними ознаками для 20 зразків є ширина піка, яка пов'язана з розміром кристалічного домену. Експериментальну ширину піка використовують для обчислення розміру домену і процентної кристалічності, які представлені в таблиці 4.

Таблиця 4

Дані XRD, що включають розмір домену і % кристалічність

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

Проценту кристалічність (X_c %) визначають як відношення площі для кристалічної фази до загальної площі під піками рентгенодифракції, і вона дорівнює $100\% \times (A_c/A_a + A_c)$, де

A_c = площа для кристалічної фази,

A_a = площа для аморфної фази,

X_c = процент кристалічності.

Для визначення процентної кристалічності кожного зразка необхідно спочатку визначити кількість аморфної фази. Це проводять шляхом оцінки площі кожної дифрактограми, яка може бути віднесена до кристалічної фази (яка відображається більш гострими піками) і некристалічної фази (яка відображається широкими буграми під патерном і має центр при 22° і 38°).

Для мінімізації помилки в цих обчисленнях внаслідок широких кристалічних піків, а також високої інтенсивності фону використовують систематичний процес. По-перше, застосовують лінійний фон, а потім віднімають його. По-друге, кожний з двох гауссових піків з центром при 22° і 38° з шириною 10-12° приводять у відповідність з буграми під кристалічними піками. По-третє, визначають площу під двома широкими гауссовими піками і іншої частини патерна. Нарешті, обчислюють процентну кристалічність шляхом ділення площі під кристалічним піком на загальну інтенсивність (після віднімання фону). Розмір домену і % кристалічність зразків при визначенні шляхом рентгенодифракції (XRD) представлені в таблиці 4, вище.

Приклад 11 - Аналіз за допомогою порометрії

Ртутний аналіз розміру пор і об'єму пор (таблиця 5) оснований на пропусканні ртуті (незмочувальної рідини) в пористу структуру при суворому контрольованому тиску. Оскільки ртуть не змочує більшість речовин і не проникає в пори мимовільно внаслідок капілярної дії, її необхідно заганяти в порожнини зразка з використанням зовнішнього тиску. Тиск, необхідний для заповнення порожнин, зворотно пропорційний розміру пор. Для заповнення великих порожнин потрібна тільки невелика значення сили або тиску, в той час як для заповнення дуже маленьких пор потрібний значно більш високий тиск.

Таблиця 5

Росподіл розміру і об'єму пор за допомогою ртутної порометрії

ID зразка	Загальний проникаючий об'єм мл/г	Загальна площа пор (м ² /г)	Серединний діаметр пор (площа) (мкм)	Серединний діаметр пор (площа) (мкм)	Середній діаметр пор (4V/A) (мкм)	Об'ємна густина при 0,50 фунт./кв. дюйм. абс. (3,45 кПа) (г/мл)	Уявна (скелетна) густина Пористість (г/мл)
P132	6.0594	1.228	36.2250	13.7278	19.7415	0.1448	1.1785
P132-10	5.5436	1.211	46.3463	4.5646	18.3106	0.1614	1.5355
P132-100	5.3985	0.998	34.5235	18.2005	21.6422	0.1612	1.2413
P132-181	3.2866	0.868	25.3448	12.2410	15.1509	0.2497	1.3916
P132-US	6.0005	14.787	98.3459	0.0055	1.6231	0.1404	0.8894
A132	2.0037	11.759	64.6308	0.0113	0.6816	0.3683	1.4058
A132-10	1.9514	10.326	53.2706	0.0105	0.7560	0.3768	1.4231
A132-100	1.9394	10.205	43.8966	0.0118	0.7602	0.3760	1.3889
SG132	2.5267	8.265	57.6958	0.0141	1.2229	0.3119	1.4708
SG132-10	2.1414	8.643	26.4666	0.0103	0.9910	0.3457	1.3315
SG132-100	2.5142	10.766	32.7118	0.0098	0.9342	0.3077	1.3590
SG132-10-US	4.4043	1.722	71.5734	1.1016	10.2319	0.1930	1.2883
SG132-100-US	4.9665	7.358	24.8462	0.0089	2.6998	0.1695	1.0731
WS132	2.9920	5.447	76.3675	0.0516	2.1971	0.2773	1.6279
WS132-10	3.1138	2.901	57.4727	0.3630	4.2940	0.2763	1.9808
WS132-100	3.2077	3.114	52.3284	0.2876	4.1199	0.2599	1.5611

- 5 AutoPore 9520, пристрій для визначення густини пор, може досягати максимального тиску 414 МПа або 60000 фунт./кв. дюйм абс. У ньому є чотири станції низького тиску для приготування зразка і збирання даних про макропори при від 0,2 фунт./кв. дюйм абс. (1,4 кПа) до 50 фунт./кв. дюйм абс. (345 кПа). У ньому є дві камери високого тиску, які збирають дані при від 25 фунт./кв. дюйм абс. (172 кПа) до 60000 фунт./кв. дюйм абс. (414 МПа). Зразок поміщають в чашоподібний пристрій, який називається пенетрометром, який сполучений зі скляним капілярним стрижнем з металевим покриттям. По мірі проникнення ртуті в порожнини в зразку і навколо нього, вона просувається вниз по капілярному стрижню. Втрата ртуті з капілярного стрижня приводить до зміни електроємності. Зміна електроємності в процесі експерименту конвертується в об'єм ртуті, виходячи з відомого об'єму стрижня застосовуваного пенетрометра. Доступна множина пенетрометрів з різними розмірами чаші (зразка) і капілярів
- 10 для адаптації до більшості розмірів і конфігурацій зразків. У таблиці 6, нижче, визначені ключові
- 15

параметри, обчислювані для кожного зразка.

Таблиця 6

Визначення параметрів

Параметр	Опис
Загальний проникаючий об'єм	Загальний об'єм ртуті, проникаючої в ході експерименту. Він може включати інтерстиціальне заповнення між невеликими частинками, пористість зразка і об'єм стиснення зразка
Загальна площа пор	Загальний проникаючий об'єм, конвертований в площу, передбачаючи циліндричну форму пор
Серединний діаметр пор (об'єм)	Розмір на 50-ому перцентилі графіка сукупного об'єму
Серединний діаметр пор (площа)	Розмір на 50-ому перцентилі графіка сукупної площі
Середній діаметр пор	Загальний об'єм пор, ділений на загальну площу пор ($4V/A$)
Об'ємна густина	Маса зразка, ділена на повний об'єм. Повний об'єм визначається при тиску заповнення, як правило, 0,5 фунт./кв. дюйм абс. (3,45 кПа)
Уявна густина	Маса зразка, ділена на об'єм зразка, виміряний при найбільш високому тиску, як правило, 60000 фунт./кв. дюйм абс. (414 МПа)
Пористість	(Об'ємна густина/Уявна густина) x 100%

Приклад 12 - Аналіз розміру частинок

- 5 Спосіб визначення розміру частинок за допомогою розсіювання світла оснований на теорії Мі (яка також охоплює теорію Фраунгофера). Теорія Мі передбачає взаємозв'язок інтенсивності і кута як функцію розміру сферичних розсіюючих частинок, при умові, що інші змінні системи відомі і підтримуються постійними. Цими змінними є довжина хвилі падаючого світла і відносний показник заломлення матеріалу зразка. Застосування теорії Мі дає детальну інформацію про
- 10 розмір частинок. У таблиці 7 узагальнено представлений розмір частинок при використанні як параметрів серединного діаметра, середнього діаметра і модального діаметра.

Таблиця 7

Розмір частинок при розсіянні лазерного випромінювання (дисперсія сухого зразка)

ID зразка	Серединний Діаметр (мкм)	Середній діаметр (мкм)	Модальний діаметр (мкм)
A132	380.695	418.778	442.258
A132-10	321.742	366.231	410.156
A132-100	301.786	348.633	444.169
SG132	369.400	411.790	455.508
SG132-10	278.793	325.497	426.717
SG132-100	242.757	298.686	390.097
WS132	407.335	445.618	467.978
WS132-10	194.237	226.604	297.941
WS132-100	201.975	236.037	307.304

- 15 Розмір частинок визначають за допомогою розсіювання лазерного випромінювання

(дисперсія сухого зразка), застосовуючи Malvern Mastersizer 2000, з використанням наступних умов:

швидкість подачі: 35%,

тиск диспергатора: 4 бар,

5 оптична модель: (2,610, 1,000i), 1,000.

Відповідну кількість зразка подають на вібраційний лоток. Швидкість подачі і тиск повітря коректують для забезпечення того, щоб частинки були належним чином дисперговані. Ключовим компонентом є вибір тиску повітря, який розбиває агрегати, але не порушує цілісність зразка. Необхідна кількість зразка варіює залежно від розміру частинок. Як правило, 10 зразки з дрібними частинками вимагають меншої кількості матеріалу, ніж зразки з великими частинками.

Приклад 13 - Аналіз площі поверхні

Площу поверхні кожного зразка аналізують з використанням системи Micromeritics ASAP 2420 Accelerated Area and Porosimetry System. Зразки приготують шляхом первинного дегазування протягом 16 годин при 40°C. Далі, обчислюють вільний простір (як теплий, так і 15 холодний) з гелієм, а потім пробірку із зразком знову вакуумують для видалення гелію. Збирання даних починається після цього другого вакуумування, і воно полягає у встановленні заданого тиску, який контролює, скільки газу дозовано в зразок. При кожному заданому тиску визначають і записують кількість адсорбованого газу і істинний тиск. Тиск всередині пробірки із 20 зразком вимірюють за допомогою датчика тиску. Додаткові дози газу продовжують надходити до досягнення заданого тиску і забезпечення зрівноваження. Кількість адсорбованого газу визначають підсумовуванням множини доз для зразка. Тиск і кількість визначають ізотерму адсорбції газу і їх використовують для обчислення ряду параметрів, включаючи площу поверхні BET (таблиця 8).

25

Таблиця 8

Узагальнене представлення площі поверхні по адсорбції газу

ID зразка	Одноточкова площа поверхні		Площа поверхні БЕТ (м ² /г)
	@ P/Po=	(м ² /г)	
P132	0.250387771	1.5253	1.6897
P132-10	@ P/Po= 0.239496722	1.0212	1.2782
P132-100	@ P/Po= 0.240538100	1.0338	1.2622
P132-181	@ P/Po= 0.239166091	0.5102	0.6448
P132-US	@ P/Po= 0.217359072	1.0983	1.6793
A132	@ P/Po= 0.240040610	0.5400	0.7614
A132-10	@ P/Po= 0.211218936	0.5383	0.7212
A132-100	@ P/Po= 0.238791097	0.4258	0.5538
SG132	@ P/Po= 0.237989353	0.6359	0.8350
SG132-10	@ P/Po= 0.238576905	0.6794	0.8689
SG132-100	@ P/Po= 0.241960361	0.5518	0.7034
SG132-10-US	@ P/Po= 0.225692889	0.5693	0.7510
SG132-100-US	@ P/Po= 0.225935246	1.0983	1.4963
WS132	@ P/Po= 0.237823664	0.6582	0.8663
WS132-10	@ P/Po= 0.238612476	0.6191	0.7912
WS132-100	@ P/Po= 0.238398832	0.6255	0.8143

5 Модель BET для ізотерм являє собою широко використовувану теорію для обчислення питомої площі поверхні. Аналіз включає визначення ємності моношару поверхні зразка шляхом обчислення кількості, необхідної для покриття всієї поверхні одним щільно упакованим шаром криптону. Для визначення загальної площі поверхні ємність моношару множать на поперечну площу молекули пробного газу. Питомою площею поверхні являє собою площу поверхні аліквоти

зразка, ділену на масу зразка.

Приклад 14 - Визначення довжини волокон

Тестування розподілу довжин волокон проводили в трьох паралелях на представлених зразках з використанням системи Techpar MorFi LB01. Середня довжина і ширина представлені в таблиці 9.

Таблиця 9

Узагальнене представлення даних по довжині і ширині лігноцелюлозних волокон

ID зразка	Арифметичне середнє значення (мм)	Середня довжина, зважена по довжині (мм)	Статистично скоректована середня довжина, зважена по довжині (мм)	Ширина (мм)
P132-10	0.484	0.615	0.773	24.7
P132-100	0.369	0.423	0.496	23.8
P132-181	0.312	0.342	0.392	24.4
A132-10	0.382	0.423	0.650	43.2
A132-100	0.362	0.435	0.592	29.9
SG132-10	0.328	0.363	0.521	44.0
SG132-100	0.325	0.351	0.466	43.8
WS132-10	0.353	0.381	0.565	44.7
WS132-100	0.354	0.371	0.536	45.4

Приклад 15 - Ультразвукова обробка опроміненого і неопроміненого проса

10 Просо дроблять згідно з прикладом 4. Просо обробляють тільки ультразвуком або опроміненням гамма-променями в дозі 10 або 100 Мрад з подальшою обробкою ультразвуком. Одержані матеріали відповідають G132-BR (неопроміненому), G132-10-BR (10 Мрад і обробка ультразвуком) і G132-100-BR (100 Мрад і обробка ультразвуком), як показано в таблиці 1.

15 Обробку ультразвуком проводять для кожного зразка протягом 30 хвилин з використанням ультразвуку частотою 20 кГц з рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції. Кожний зразок диспергують у воді в концентрації приблизно 0,10 г/мл.

На ФІГ. 30 і 31 представлений пристрій, використовуваний для обробки ультразвуком. Пристрій 500 включає перетворювач 502, сполучений з бустером 504, що сполучається з рупором 506, виготовленим з титану або сплаву титану. Рупор, який має ізоляцію 510, виготовлену з VITON®, по його периметру на його здійснюючій обробку стороні, утворює непроникне для рідини ущільнення з коміркою для переробки 508. Здійснююча обробку сторона рупора занурена в рідину, таку як вода, в якій диспергований зразок, що підлягає обробці ультразвуком. Моніторинг тиску в комірці проводять за допомогою датчика тиску 512. У робочому стані кожний зразок просувається насосом 517 з ємності 516 через комірку для переробки і обробляється ультразвуком. Після обробки ультразвуком зразок збирається в ємності 520. Процес може бути оборотним в тому, що вміст ємності 520 може бути відправлений через комірку для переробки і зібраний в ємності 516. Цей процес можна повторювати декілька разів доти, поки не буде досягнутий бажаний рівень переробки зразка.

Приклад 16 - Знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, неопроміненого проса в порівнянні з опроміненим і опроміненим і обробленим ультразвуком просом

Зразки проса для знімків, одержуваних за допомогою скануючого електронного мікроскопа, наносять на вуглецеву стрічку і покривають розпиленням золота (70 секунд). Зображення одержують за допомогою скануючого електронного мікроскопа з польовою емісією JEOL 6500.

На ФІГ. 32 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу, одержаного дробленням проса на різальному пристрої з обертовим ножом, а потім пропусканням роздробленого матеріалу через сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см).

На ФІГ. 33 і 34 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу з ФІГ. 32 після опромінення гамма-променями дозою 10 і 100 Мрад, відповідно.

На ФІГ. 35 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу з ФІГ. 32 після опромінення 10 Мрад і обробки ультразвуком.

На ФІГ. 36 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000X, волокнистого матеріалу з ФІГ. 32 після опромінення 100 Мрад і обробки ультразвуком.

Приклад 17 - Інфрачервоний спектр опроміненого крафт-паперу в порівнянні з неопроміненим крафт-папером

Аналіз FT-IR проводили з використанням стандартних способів на Nicolet/Impact 400. Результати вказують на те, що всі зразки, представлені в таблиці 1, відповідають матеріалу на основі целюлози.

На ФІГ. 37 представлений інфрачервоний спектр крафт-паперу, роздробленого згідно з прикладом 4, а на ФІГ. 38 представлений інфрачервоний спектр крафт-паперу з ФІГ. 37 після опромінення гамма-випромінюванням в дозі 100 Мрад. Опромінений зразок демонструє додатковий пік в області A (з центром приблизно на рівні 1730 см^{-1}), який не виявляється в неопроміненому матеріалі.

Приклад 18 - Комбінування попередньої обробки пучком електронів і ультразвуком

Просо використовують як сировину і дроблять різальним пристроєм з обертовим ножом Munson на волокнистий матеріал. Потім волокнистий матеріал рівномірно розподіляють на відкритому лотку, виготовленому з олова, з площею більше 500 дюйм^2 ($12,7\text{ м}^2$). Волокнистий матеріал розподіляють так, щоб він мав товщину приблизно 1-2 дюйми (2,5-5 см) у відкритому лотку. Волокнистий матеріал можна розподіляти в пластмасові мішки при більш низьких дозах опромінення (менше 10 Мрад) і залишати відкритим на металевому лотку при більш високих дозах опромінення.

Потім окремі зразки волокнистого матеріалу піддають послідовним дозам опромінення пучком електронів для досягнення загальної дози 1, 2, 3, 5, 10, 50 і 100 Мрад. Деякі зразки підтримують в тих же умовах, що і інші зразки, але не опромінюють, щоб вони служили як контролі. Після охолодження опромінений волокнистий матеріал відправляють на подальшу переробку через пристрій для обробки ультразвуком.

Пристрій для обробки ультразвуком включає перетворювач, сполучений з бустером, що з'єднує рупор, виготовлений з титану або сплаву титану. Рупор, який має ізоляцію, виготовлену з VITON®, по його периметру на його здійснюючій обробку стороні, утворює непроникне для рідини ущільнення з коміркою для переробки. Здійснююча обробку сторона рупора занурена в рідину, таку як вода, в якій диспергований зразок, що підлягає обробці ультразвуком. Моніторинг тиску в комірці проводять за допомогою датчика тиску. У робочому стані кожний зразок просувається насосом з ємності через комірку для переробки і обробляється ультразвуком.

Для приготування опроміненого волокнистого матеріалу для обробки ультразвуком, опромінений волокнистий матеріал витягують з будь-якого контейнера (наприклад, пластмасових мішків) і диспергують у воді в концентрації приблизно 0,10 г/мл. Обробку ультразвуком проводять на кожному зразку протягом 30 хвилин з використанням ультразвуку з частотою 20 кГц з рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції. Після обробки ультразвуком опромінений волокнистий матеріал збирається в ємності. Цей процес може повторюватися множину разів до досягнення бажаного рівня переробки, виходячи з моніторингу структурних змін проса. Також, деякі опромінені зразки тримають в тих же умовах, що і інші зразки, але не обробляють ультразвуком, щоб вони служили як контролі. Крім того, також як контролі виступають деякі зразки, які не опромінювали або не обробляли ультразвуком. Таким чином,

деякі контролі не обробляють, деякі тільки опромінюють, а деякі тільки обробляють ультразвуком.

Приклад 19 - Тестування попередньо обробленої біомаси за допомогою мікроорганізмів

Конкретні лігноцелюлозні матеріали, попередньо оброблені, як описано в даному документі, аналізують відносно токсичності для поширених штамів дріжджів і бактерій, використовуваних в біопаливній промисловості для стадії ферментації при одержання етанолу. Крім того, досліджують вміст цукрів і сумісність з целюлазними ферментами для визначення ефективності процесу обробки. Тестування попередньо оброблених матеріалів проводять в дві фази таким чином.

I. Токсичність і вміст цукрів

Токсичність попередньо оброблених трав і паперової сировини визначають в дріжджах *Saccharomyces cerevisiae* (винні дріжджі) і *Pichia stipitis* (ATCC 66278), а також в бактеріях *Zymomonas mobilis* (ATCC 31821) і *Clostridium thermocellum* (ATCC 31924). Для кожного з організмів проводять дослідження росту для визначення оптимального часу інкубації і забору зразків.

Потім кожен сировину інкубують, в двох паралелях, з *S. cerevisiae*, *P. stipitis*, *Z. mobilis* і *C. thermocellum*, в стандартному мікробіологічному середовищі для кожного організму. Для двох штамів дріжджів, *S. cerevisiae* і *P. Stipitis*, використовують бульйон YM. Для *Z. mobilis* використовують середовище RM і для *C. thermocellum* використовують середовище CM4. Для порівняння використовують позитивний контроль, з додаванням чистого цукру, але без сировини. В процесі інкубації протягом 12-часового періоду одержують всього п'ять зразків в моменти часу 0, 3, 6, 9 і 12 годин і аналізують їх відносно життєздатності (підрахунок в чашках для *Z. mobilis* і прямий підрахунок для *S. cerevisiae*) і концентрації етанолу.

Вміст цукру в сировині визначають з використанням вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), з використанням колонки Shodex® sugar SP0810, або колонки Biorad Aminex® HPX-87P. Кожну сировину (приблизно 5 г) змішують з водою для оборотного осмосу (RO) протягом 1 години. Рідку частину суміші видаляють і аналізують відносно вмісту глюкози, галактози, ксилози, манози, арабінози і целобіози. Аналіз проводять згідно з протоколом Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass з National Bioenergy Center.

II. Сумісність целюлази

Сировину тестують, в двох паралелях, за допомогою комерційно доступного ферментного комплексу Accellerase® 1000, який містить комплекс ферментів, який відновлює лігноцелюлозну біомасу до ферментованих цукрів, що включає два різних целюлазних препарати, *Trichoderma reesei* і *Aspergillus nidulans*, при рекомендованій температурі і концентрації у флаконі Erlenmeyer. Флакони інкубують при помірному струшуванні при приблизно 200 об./хв. протягом 12 годин. У ході цього періоду часу одержують зразки кожні три години в моменти часу 0, 3, 6, 9 і 12 годин для визначення концентрації відновних цукрів (Hore and Dean, Biotech J., 1974, 144:403) в рідкій частині флаконів.

Приклад 20 - Продукція спирту з використанням попередньої обробки у вигляді опромінення-обробки ультразвуком

На оптимальний розмір установок для конверсії біомаси впливають фактори, що включають економію за рахунок масштабу і типу і доступності біомаси, використовуваної як сировина. Збільшення розміру установки має тенденцію до підвищення економії за рахунок масштабу, асоційовану з виробничими процесами. Однак збільшення розміру установки також має тенденцію до збільшення витрат (наприклад, витрат на транспортування) на одиницю сировини біомаси. Дослідження, в яких аналізуються ці фактори, вказують на те, що прийнятний розмір установок по конверсії біомаси може знаходитися в діапазоні від 2000 до 10000 тонн сухої маси сировини біомаси на добу. Установка, описана нижче, масштабована для переробки 2000 тонн сухої сировини біомаси на добу.

На ФІГ. 39 представлена технологічна схема системи для конверсії біомаси, адаптованої для переробки проса. Підсистема підготовки вихідного матеріалу переробляє сиру сировину біомаси для видалення чужорідних об'єктів і забезпечує частинки постійного розміру для подальшої переробки. Підсистема для попередньої обробки змінює молекулярну структуру (наприклад, знижує середню молекулярну масу і кристалічність) сировини біомаси за допомогою опромінення сировини біомаси, змішування опроміненої сировини біомаси з водою з утворенням суспензії і застосування ультразвукової енергії до суспензії. Опромінення і обробка ультразвуком перетворюють целюлозний і лігноцелюлозний компоненти сировини біомаси в матеріали, що піддаються ферментації. Підсистема основної переробки ферментує глюкозу і інші низькомолекулярні цукри, присутні після попередньої обробки, з утворенням спиртів.

Підготовка вихідного матеріалу

Вибраний рівень заданого вихідного матеріалу для підприємства становить 2000 тонн сухого матеріалу біомаси проса на добу. Заданий вихідний матеріал являє собою порубане і/або роздроблене просо.

Сировину біомаси, у формі в'язок проса, доставляють на установку. У деяких випадках в'язки проса обгорнені пластмасовою сіткою для забезпечення того, щоб вони не розпадалися при транспортуванні, і також вони можуть бути загорнені в пластмасову плівку для захисту в'язки від погодних умов. В'язки мають або квадратну, або округлу форму. В'язки доставляють на установки з віддаленого сховища на великих вантажних автомобілях з причепами. Коли вантажні автомобілі прибувають, їх зважують і розвантажують виловними навантажувачами. Деякі в'язки відправляють в місцеве сховище, а інші поміщають безпосередньо на конвеєри.

Оскільки просо доступне тільки сезонно, потрібне тривале зберігання для забезпечення установки вихідним матеріалом цілий рік. Тривале сховище може складатися з 400-500 акрів непокритих згрупованих в'язок в районі (або декількох районах), доцільно близькому до установки по виробництву етанолу. Місцеве короткочасне сховище, еквівалентне 72 годинам виробництва, забезпечують на відкритих майданчиках. В'язки і оточуючі під'їзні шляхи, а також транспортуючі конвеєри знаходяться на бетонній плиті. Бетонну плиту використовують внаслідок необхідного об'єму вантажообігу для доставки необхідної великої кількості сировини біомаси. Бетонна плита мінімізує кількість стоячої води в області зберігання, а також зменшення впливу на сировині біомаси бруду. Матеріал, що зберігається, забезпечує короткочасне постачання на вихідні дні, святкові дні і коли нормальна пряма доставка матеріалу на переробку переривається.

В'язки розвантажують виловними навантажувачами і поміщають прямо на конвеєри для транспортування в'язок або на майданчик короткочасного зберігання. В'язки також витягують з короткочасного сховища виловними навантажувачами і поміщають на конвеєри для транспортування в'язок.

В'язки направляють до однієї з двох станцій для розгортання. Розгорнуті в'язки розбивають з використанням розпрямляючої планки, а потім їх вивантажують на конвеєр, який проходить мимо магнітного сепаратора для видалення металу перед дробленням. Для уловлювання випадкового магнітного металу надають залізний магніт з домішками, а приймальне решето видаляє надмірно великий і чужорідний матеріал перед множиною систем пристрій для нарізання-пристрій для дроблення, які зменшують розмір сировини біомаси до належного розміру для попередньої обробки. Системи пристрій для нарізання-пристрій для дроблення включають пристрої для нарізання і різальні пристрої з обертовим ножом. Пристрої для нарізання зменшують розмір вихідної сировини біомаси і подають одержаний матеріал в різальні пристрої з обертовим ножом. Різальні пристрої з обертовим ножом одночасно дроблять сировину біомаси і просівають одержаний матеріал. У кінці сировину біомаси можна транспортувати в систему для попередньої обробки.

Для обмеження загального часу простою внаслідок необхідного обслуговування і/або перерв в роботі системи для підготовки вихідного матеріалу надають три силоси для зберігання. Кожний силос може містити приблизно 55000 кубічних футів (1560 м³) сировини біомаси (~3 години роботи установки).

Попередня обробка

Конвеєрна стрічка переміщує сировину біомаси від підсистеми для підготовки вихідного матеріалу 110 в підсистему для попередньої обробки 114. Як показано на ФІГ. 40, в підсистемі для попередньої обробки 114 сировину біомаси опромінюють з використанням випромінювачів електронних пучків, змішують з водою з утворенням суспензії і піддають впливу ультразвукової енергії. Як розглянуто вище, опромінення сировини біомаси змінює молекулярну структуру (наприклад, знижує неподатливість, середню молекулярну масу і кристалічність) сировини біомаси. Перемішування опроміненої сировини біомаси в суспензію і застосування ультразвукової енергії до суспензії далі змінює молекулярну структуру сировини біомаси. Застосування послідовно радіаційного опромінення і обробки ультразвуком може мати синергічні ефекти, оскільки комбінація способів, мабуть, забезпечує більш значні зміни молекулярної структури (наприклад, знижує неподатливість, середню молекулярну масу і кристалічність), в порівнянні із змінами, які може ефективно забезпечити будь-який зі способів самостійно. Без зв'язку з теорією, на доповнення до зниження полімеризації сировини біомаси шляхом руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків між сегментами целюлозних і лігноцелюлозних компонентів сировини біомаси, опромінення може робити загальну фізичну структуру сировини біомаси більш крихкою. Після перемішування крихкої сировини біомаси в суспензію, застосування ультразвукової енергії далі змінює молекулярну структуру (наприклад, знижує середню молекулярну масу і кристалічність), а також може зменшувати розмір частинок

сировини біомаси.

Опромінення пучком електронів

Конвеєрна стрічка 491, що несе сировину біомаси в підсистему для попередньої обробки, розподіляє сировину біомаси на множинну потоків вихідного матеріалу (наприклад, 50 потоків вихідного матеріалу), кожний з яких веде до окремих випромінювачів електронних пучків 492. У цьому варіанті здійснення сировину біомаси опромінюють в сухому стані. Кожний потік вихідного матеріалу переносять на окремій конвеєрній стрічці до пов'язаного з нею випромінювача електронного пучка. Кожна конвеєрна стрічка для опромінення сировини може мати ширину приблизно один метр. Перед досягненням випромінювача електронного пучка в кожній конвеєрній стрічці індукують локалізовану вібрацію для рівномірного розподілу сухої сировини біомаси по поперечній ширині конвеєрної стрічки.

Випромінювач електронного пучка 492 (наприклад, пристрої для опромінення пучком електронів, комерційно доступні від Titan Corporation, San Diego, CA) адаптований для застосування дози електронів 100 кілогрей, застосовуваної при потужності 300 кВт. Випромінювачі електронних пучків являють собою пристрої зі скануючим променем з шириною сектора 1 метр, відповідною ширині конвеєрної стрічки. У деяких варіантах здійснення використовують випромінювачі електронного пучка з великою фіксованою шириною пучка. Фактори, що включають ширину стрічки/пучка, бажану дозу, густину сировини біомаси і застосовувану потужність, регулюють кількість випромінювачів електронного пучка, необхідних для установки для переробки 2000 тонн сухого вихідного матеріалу на добу.

Обробка ультразвуком

Перед застосуванням ультразвукової енергії опромінену сировину біомаси перемішують з водою з одержанням суспензії. Для кожного потоку вихідного матеріалу після обробки пучком електронів може існувати окрема система для обробки ультразвуком, або декілька потоків після обробки пучком електронів можуть збиратися як вихідний матеріал для однієї системи для обробки ультразвуком.

У кожній системі для обробки ультразвуком опромінену сировину біомаси подають в ємність 1214 через перший впускний отвір 1232, і воду подають в ємність 1214 через другий впускний отвір 1234. Відповідні клапани (ручні або автоматичні) контролюють потік сировини біомаси і потік води для одержання бажаного співвідношення сировини біомаси і води (наприклад, 10% целюлозного матеріалу, маса по об'єму). Кожна ємність 1214 включає змішувач 1240 для перемішування вмісту об'єму 1236 і диспергування сировини біомаси у воді.

У кожній системі для обробки ультразвуком суспензію перекачують (наприклад, з використанням насоса з вихровим робочим колесом 1218) з ємності 1214 в і через проточну комірку 1224, що включає ультразвуковий перетворювач 1226. У деяких варіантах здійснення насос 1218 адаптований для струшування суспензії 1216, так щоб суміш сировини біомаси і води була по суті однорідною у вхідному каналі 1220 проточної комірки 1224. Наприклад, насос 1218 може струшувати суспензію 1216, створюючи турбулентний потік, який зберігається по всьому трубопроводу між першим насосом і вхідним каналом 1220 проточної комірки 1224.

У проточній комірці 1224 ультразвуковий перетворювач 1226 передає ультразвукову енергію на суспензію 1216, по мірі того як суспензія протікає через проточну комірку 1224. Ультразвуковий перетворювач 1226 перетворює електричну енергію у високочастотну механічну енергію (наприклад, ультразвукову енергію), яка потім доставляється в суспензію через бустер 48. Ультразвукові перетворювачі (наприклад, від Hielscher USA, Inc. of Ringwood, New Jersey), які здатні доставляти постійну потужність 16 кіловат, є комерційно доступними.

Ультразвукова енергія, що проходить через бустер 1248 в об'ємі реактора 1244, створює серію стиснень і розріджень в технологічному потоці 1216 з інтенсивністю, достатньою для забезпечення кавітації в технологічному потоці 1216. Кавітація здійснює дезагрегацію компонентів сировини біомаси, включаючи, наприклад, целюлозний і лігноцелюлозний матеріал, диспергований в технологічному потоці 1216 (наприклад, суспензії). Кавітація також приводить до утворення вільних радикалів у воді технологічного потоку 1216 (наприклад, суспензії). Ці вільні радикали діють, далі руйнуючи целюлозний матеріал в технологічному потоці 1216. Як правило, до технологічного потоку 1216, що містить фрагменти топоїної тирси, застосовують ультразвукову енергію приблизно 250 МДж/м^3 . До іншої сировини біомаси можна застосовувати інші рівні ультразвукової енергії (від приблизно 5 до приблизно 4000 МДж/м^3 , наприклад 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 або 3000 МДж/м^3). Після впливу ультразвукової енергії в об'ємі реактора 1244 технологічний потік 1216 виходить з проточної комірки 24 через вихідний канал 1222.

Проточна комірка 1224 також включає теплообмінник 1246 в тепловому контакті щонайменше з частиною об'єму реактора 1244. Охолоджувальне текуче середовище 1248

(наприклад, вода) надходить в теплообмінник 1246 і поглинає тепло, згенероване, коли технологічний потік 1216 (наприклад, суспензія) опромінюється в об'ємі реактора 1244. У деяких варіантах здійснення потік охолоджувального текучого середовища 1248, що надходить в теплообмінник 1246, контролюють для підтримання приблизно постійної температури в об'ємі реактора 1244. Додатково або альтернативно, температуру охолоджувального текучого середовища 1248, що надходить в теплообмінник 1246, контролюють для підтримання приблизно постійної температури в об'ємі реактора 1244.

Випускний канал 1242 проточної комірки 1224 розташований поблизу дна ємності 1214 для індукції подачі під дією сили тяжіння технологічного потоку 1216 (наприклад, суспензії) з ємності 1214 в напрямку вхідного каналу другого насоса 1230, який перекачує технологічний потік 1216 (наприклад, суспензію) в напрямку підсистеми основної переробки.

Системи для обробки ультразвуком можуть включати один шлях течії (як описано вище) або декілька паралельних шляхів течії, кожний з яких асоційований з індивідуальними елементами для обробки ультразвуком. Множинні елементи для обробки ультразвуком також можуть бути розташовані послідовно для збільшення енергії опромінення, застосовуваної до суспензії.

Основна переробка

Перед ферментацією вакуумний фільтр з обертовим барабаном видаляє з суспензії тверді частинки. Рідину з фільтра викачують в охолоджену стані перед надходженням в ферментери. Відфільтровані тверді частинки проходять через підсистему подальшої переробки для подальшої переробки.

Ємності для ферментації являють собою великі ємності з нержавіючої сталі, під низьким тиском, з конічним дном і повільними мішалками. Декілька ємностей для першої стадії ферментації можуть бути розташовані послідовно. Температуру в ємностях для першої стадії ферментації регулюють до 30°C з використанням зовнішніх теплообмінників. Дріжджі додають до ємності для першої стадії ферментації на початку кожної серії ємностей, і вони проходять через інші послідовно розташовані ємності.

Друга стадія ферментації складається з двох послідовних безперервних ферментерів. Обидва ферментери постійно перемішують повільними механічними мішалками. Температуру контролюють охолодженою водою у внутрішніх теплообмінниках при постійній рециркуляції. Рециркуляційні насоси являють собою насоси з порожнинами, що переміщуються, оскільки концентрація твердих частинок є високою.

Гази, що відходять, з ємностей для ферментації і ферментерів перед виходом в атмосферу об'єднують і промивають в колонці з зустрічним потоком води. Гази, що відходять, промивають для виділення етанолу, а не для контролю викиду в атмосферу.

Подальша переробка

Дистиляція

Дистиляцію і адсорбцію на молекулярні сита використовують для витягання етанолу з сирової ферментаційної бражки і одержання 99,5% етанолу. Дистиляцію проводять в двох колонах: перша, яка називається бражною колоною, видаляє розчинений CO₂ і більшу частину води, а друга концентрує етанол практично до азеотропної суміші.

Всю воду з практично азеотропної суміші видаляють адсорбцією на парофазні молекулярні сита. Регенерація адсорбційних колон вимагає, щоб суміш етанол-вода рециркулювала на дистиляцію для виділення.

Гази, що відходять при ферментації (які містять головним чином CO₂, але також трохи етанолу), а також газ, що відходить з бражної колони, очищають у водяному скрубєрі, що витягує практично весь етанол. Газ, що виходить зі скрубєра, подають в першу колону для дистиляції разом з ферментаційною бражкою.

Осад після першої дистиляції містить всі неконвертовані нерозчинні і розчинені тверді речовини. Нерозчинні тверді речовини зневоднюють фільтром, працюючим під тиском, і відправляють в камеру згорання. Рідину з фільтра, працюючого під тиском, яку не використовують повторно, концентрують в багатокорпусному випарнику з використанням скидного тепла від дистиляції. Концентрований сироп з випарника змішують з твердими речовинами, що відправляються в камеру згорання, і конденсат випарника використовують як відносно чисту оборотну воду для переробки.

Оскільки кількість води для дистиляції, яка може рециркулювати, обмежена, в процес включений випарник. Загальна кількість води з фільтра, працюючого під тиском, яка прямо рециркулює, встановлена на 25%. У цьому потоці знаходяться органічні солі, такі як ацетат або лактат амонію, накопичені компоненти рідини, що не утилізуються організмом, або неорганічні сполуки в біомасі. Рециркуляція дуже великої кількості цього матеріалу може приводити до рівнів іонної сили і осмотичного тиску, які можуть бути шкідливими для ефективності

ферментуючого організму. Для води, яка не рециркулює, випарник концентрує розчинені тверді речовини в сироп, який може бути відправлений в камеру згоряння, мінімізуючи навантаження при обробці відпрацьованої води.

Обробка відпрацьованої води

5 Відділення обробки відпрацьованої води обробляє технологічну воду для повторного застосування для зниження потреб установки в додатковій воді. Відпрацьовану воду спочатку проціджують для видалення великих частинок, які збираються в сміттєвий контейнер і відправляються на сміттєве звалище. Після просіювання проводять анаеробне розщеплення і аеробне розщеплення для розщеплення органічного матеріалу в потоці. Анаеробне
10 розщеплення приводить до потоку біогазу, багатого метаном, який подається в камеру згоряння. Аеробне розщеплення приводить до відносно чистого потоку води для повторного застосування в процесі, а також до відстою, який, головним чином, складається з клітинної маси. Відстій також згоряє в камері згоряння. Ця схема просіювання/анаеробного розщеплення/аеробного розщеплення є стандартною в сучасній промисловості по виробництву
15 етанолу, і обладнання в діапазоні 1-5 мільйонів галонів на добу може бути одержане від постачальників як "готові" одиниці.

Камера згоряння, паровий котел і турбогенератор

Призначенням системи камери згоряння, котла і турбогенератора є спалення різних потоків побічних продуктів для генерування пари і електрики. Наприклад, деяка частина лігніну, целюлози і геміцелюлози залишається неконвертованою в ході попередньої обробки і основних процесів. Більша частина відпрацьованої води з процесу концентрується в сироп з високим вмістом розчинних твердих речовин. Анаеробне розщеплення відпрацьованої води, що залишилася, приводить до утворення біогазу з високим вмістом метану. Аеробне розщеплення
20 приводить до невеликої кількості скидної біомаси (відстою). Спалення цих потоків побічних продуктів для генерування пари і електрики дозволяє установці бути автономною з точки зору енергії, знижує вартість утилізації твердих відходів і забезпечує додатковий прибуток за допомогою продажу надмірної електрики.

Три потоки первинного палива (тверді речовини після дистиляції, біогаз і сироп випарника) подають в камеру згоряння з циркулюючим псевдозрідженим шаром. Невелику кількість скидної біомаси (відстою) після обробки відпрацьованої води також відправляють в камеру згоряння. Вентилятор подає повітря в камеру згоряння. Оброблена вода потрапляє в контур теплообмінника в камері згоряння, випарюється і піддається надмірному нагріванню до пари при 510°C (950°F) і 86 атм. (1265 фунт/кв. дюйм абс. (8,7 МПа)). Пічні гази з камери згоряння попередньо нагрівають повітря, що входить в камеру згоряння, а потім проникають в тканинний фільтр для видалення частинок, які відправляють на сміттєве звалище. Газ виходить через
35 димову трубу.

Для генерування електрики використовують багатоступеневу турбіну. З турбіни виходить пара в трьох різних станах для інжекції в реактор для попередньої обробки і теплообміну при дистиляції і випарюванні. Іншу пару конденсують охолоджувальною водою і повертають в систему води живлення котла разом з конденсатом з різних теплообмінників в процесі. Як додаткову воду для заміни потоку, використовуваного в прямій інжекції, використовують воду з свердловини.

Приклад 21 - Одержання корму для тварин з проса

Стапель проса масою 1500 фунтів (680 кг) придбавають на фермі і транспортують в місце переробки. Матеріал подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання.

Необхідні кількості гранул на добу згодують корові.

Приклад 22 - Одержання корму для тварин з проса

Стапель проса масою 1500 фунтів (680 кг) придбавають на фермі і транспортують в місце переробки. Матеріал подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Таблиця 10

Параметри Rhodotron® TT 200

Пучок	
Генерований пучок	прискорені електрони
Енергія пучка	номінал (максимум): 10 MeV (+0 кеВ - 250 кеВ)
Розсіювання енергії при 10 MeV	Повна ширина на рівні напівмаксимуму (FWHM) 300 кеВ
Потужність пучка при 10 MeV	Гарантований робочий діапазон від 1 до 80 кВт
Споживання енергії	
Стан готовності (вакуум і охолоджувальний ON):	<15 кВт
При потужності пучка 50 кВт	<210 кВт
При потужності пучка 80 кВт	<260 кВт
Система RF	
Частота	107,5 ± 1 МГц
Тип тетрода	Thomson TH781
Скануючий рупор	
Номінальна довжина сканування (виміряна при 25-35 см від вікна)	120 см
Діапазон сканування	від 30 до 100% від номінальної довжини сканування
Номінальна частота сканування (при максимальній довжині сканування)	100 Гц ± 5%
Одноманітність сканування (на протязі 90% номінальної довжини сканування)	±5%

Таблиця 11

Дозування, що доставляються зразкам
Загальне дозування (Мрад)
1
3
5
7
10
15
20
30
50
70
100

Ці перероблені зразки ущільнюються з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 23 - Одержання корму для тварин з люцерни

Стапель люцерни масою 1500 фунтів (680 кг) придбавають на фермі і транспортують в місце переробки. Матеріал подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Baugh зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Ці перероблені зразки ущільнюються з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 24 - Одержання корму для тварин з проса

Стапель люцерни масою 1500 фунтів (680 кг) придбавають на фермі і транспортують в місце переробки. Матеріал подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Baugh зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Ці перероблені зразки ущільнюються з утворенням гранул, придатних для вживання коровами

і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 25 - Одержання корму для тварин з паперу

5 Стапель паперу масою 1500 фунтів (680 кг) складають до плоского стану і подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в 10 різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожий на 15 конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці 20 гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 26 - Одержання корму для тварин з паперу

Стапель паперу масою 1500 фунтів (680 кг) складають до плоского стану і подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в 30 різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон 35 становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі і незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

40 Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 27 - Одержання корму для тварин з трави

45 Стапель трави масою 1500 фунтів (680 кг) подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим 50 ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня 55 ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці 60 гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 28 - Одержання корму для тварин з трави

Стапель трави масою 1500 фунтів (680 кг) подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 29 - Одержання корму для тварин з пшеничної соломи

Стапель пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 30 - Одержання корму для тварин з пшеничної соломи

Стапель пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами

і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 31 - Одержання корму для тварин з біомаси

5 Стапелі проса, люцерни, паперу, трави і пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) по окремої подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим 15 ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

20 Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 32 - Одержання корму для тварин з біомаси

25 Стапелі проса, люцерни, паперу, трави і пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) по окремої подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим 35 ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

40 Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

45 Приклад 33 - Одержання корму для тварин з біомаси

Стапелі проса, люцерни, паперу, трави і пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) змішують і подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим 55 ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 34 - Одержання корму для тварин з біомаси

5 Стапелі проса, люцерни, паперу, трави і пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) змішують і подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 10 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим 15 ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

20 Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

25 Ці перероблені зразки ущільнюють з утворенням гранул, придатних для вживання коровами і іншою худобою. Гранули поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 35 - Одержання корму для тварин з біомаси

30 Стапелі проса, люцерни, паперу, трави і пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) змішують і подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим 35 ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

40 Перероблені зразки комбінують з сухою бардою (DDG) з одержанням суміші, придатної для вживання коровами і іншою худобою. Ці суміші поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 36 - Одержання корму для тварин з біомаси

45 Стапелі проса, люцерни, паперу, трави і пшеничної соломи масою 1500 фунтів (680 кг) змішують і подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим 50 ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Зразки обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Перероблені зразки комбінують з сухою бардою (DDG) з одержанням суміші, придатної для вживання коровами і іншою худобою. Ці суміші поширюють на фермах і зберігають в силосах для зберігання. Ці гранули згодують коровам і іншій худобі.

Приклад 37 - Автономне сільське господарство

Фермер збирає урожай проса і відправляє його на переробку на оброблювальну установку. Просо переробляється, як описано в прикладі 21. Перероблений матеріал постачають фермеру у формі гранул, які згодують коровам, що йому належать, і іншій худобі.

Приклад 38 - Автономне сільське господарство

Фермер збирає урожай проса і відправляє його на переробку на оброблювальну установку. Просо переробляється, як описано в прикладі 22. Перероблений матеріал постачають фермеру у формі гранул, які згодують коровам, що йому належать, і іншій худобі.

Приклад 39 - Автономне сільське господарство

Фермер збирає урожай проса і переробляє його з використанням обладнання, розташованого на фермі. Просо переробляється, як описано в прикладі 21. Перероблений матеріал постачають фермеру у формі гранул, які згодують коровам, що йому належать, і іншій худобі.

Приклад 40 - Автономне сільське господарство

Фермер збирає урожай проса і переробляє його з використанням обладнання, розташованого на фермі. Просо переробляється, як описано в прикладі 22. Перероблений матеріал постачають фермеру у формі гранул, які згодують коровам, що йому належать, і іншій худобі.

Приклад 41 - Ферментація у обертовій колбі з використанням *Pichia stipitis*

Короткий виклад

Ферментацію у обертовій колбі з використанням різних ферментів і *Pichia stipitis* проводили із застосуванням фізичної обробки.

Протокол

Експерименти проводили згідно з параметрами, наведеними в таблиці 13.

Таблиця 13

Хімічні речовини і матеріали, використані для експерименту в обертовій колбі

Компонент середовища	Виробник	Довідковий №
Сечовина	ScholAR Chemistry	9472706
Азотиста основа дріжджів	Becton Dickinson	291940
Пептон	Becton Dickinson	211677
Ксилоза	Alfa Aesar	A10643
Глюкоза	Sigma	G-5400
Дріжджовий екстракт	Becton Dickinson	288620
Бульйон YM	Becton Dickinson	271120
Novozyme® 188	Novozymes	Sigma #C6105
Celluclast 1,5 FG	Novozymes	Sigma #C2730
Solka Floc	International Fibre Corporation	200 NF
Pluronic F-68	Sigma	P1300
Accellerase® 1000	Genencor	N/A

Одержання посівного матеріалу

Робочий банк клітин *P. stipitis* NRRL Y-7124 одержують з регідратованої ліофілізованої культури, одержаної від ARS Culture Collection. Кріофлакони, що містять культуру *P. stipitis* в 15% об./об. гліцерині, зберігають при -75°C. Частину розмороженого матеріалу банку клітин наносять штрихами на бульйон для дріжджів і плісняви (YM) + 20 г/л агар (pH 5,0) і інкубують при 30°C протягом 2 діб. Чашки витримують протягом 2 діб при 4°C перед застосуванням.

У колбу Ерленмейєра об'ємом 250 мл, що містить 100 мл середовища (40 г/л глюкози, 1,7 г/л азотистої основи дріжджів, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону, 40 г/л ксилози, pH 5,0), інокують одну колонію і її інкубують протягом 24 годин при 25°C і 150 об./хв. Після росту протягом 23 годин відбирають зразки і аналізують їх відносно оптичної густини (600 нм в УФ-спектрофотометрі) і чистоти (барвник Грама). Виходячи з цих результатів, дві посівні колби, кожна з яких має оптичну густину (OD) від 4 до 8, об'єднують для інокуляції всіх колб для вирощування.

Ілюстративні експерименти

Експерименти проводять для 1) визначення точної потужності пристрою для обробки ультразвуком і регулювання температури (нижче 60°C), і 2) підтвердження концентрації Celluclast 1.5 FG і Novozyme 188 з Pluronic F-68 і без нього.

П'ятсот мілілітрів води додають в аналітичну склянку об'ємом 1 л. Рупор пристрою для опромінення Branson Model 450 Sonifier поміщають на 1/2 дюйма (1,25 см) в склянку і встановлюють на максимальну постійну потужність на 60 хвилин. Температуру води вимірюють кожні 10 хвилин протягом 60 хвилин обробки ультразвуком.

Експеримент проводять для визначення того: 1) чи є концентрація Celluclast 1.5 FG і Novozyme 188 (0,5 мл і 0,1 мл на грам біомаси, відповідно) достатньою для експериментів з обертовими колбами, і 2) чи посилює додавання Pluronic F68 гідроліз целюлози. Приготовляють чотири 250-мл колби зі 100 мл стерильного бульйону (1,7 г/л азотистих основ дріжджів, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону, pH 5,0). Дубльовані колби містять 1% мас./об. Pluronic F-68. У колби

додають кристалічну целюлозу SolkaFloc (6 г) і дозволяють просочитися при кімнатній температурі протягом 14 годин. Додають Celluclast 1.5 FG і Novozyme 188 (0,5 мл і 0,1 мл на грам SolkaFloc, відповідно) і кожну колбу інкубують при 50°C протягом 24 годин при 100 об./хв. Взяття зразків зі всіх чотирьох колб проводять перед додаванням ферменту і через 24 години після додавання ферменту і їх аналізують відносно концентрації глюкози з використанням аналізатора YSI Biochem (YSI, Interscience). Один мілілітр вмісту посівної колби з *Pichia stipitis* додають до чотирьох колб і їх інкубують при 25°C і 125 об./хв. протягом 24 годин. Взяття зразків проводять з кожної колби перед інокуляцією і після інкубації протягом 24 годин і їх аналізують відносно концентрації етанолу з використанням аналізатора YSI Biochem (YSI, Interscience).

10 Тестовані колби

Тестовані колби являють собою 2,8-л колби Фернбаха, в яких містилося 900 мл бульйону (1,7 г/л азотистих основ дріжджів, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону, pH 5,0). Контрольні колби являють собою 250-мл колби, що містять 100 мл бульйону (40 г/л глюкози, 1,7 г/л азотистих основ дріжджів, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону, 40 г/л ксилози, pH 5,0). Точні характеристики кожної колби визначають в Хулеско, і вони описані в таблиці 80, нижче.

Зразки не стерилізують перед початком експерименту. Всі зразки додають в колби і їм дозволяють просочуватися протягом 15 годин при кімнатній температурі. Деякі із зразків обробляють ультразвуком протягом однієї години з використанням пристрою для обробки ультразвуком Branson Model 450 Sonifier, обладнаного дезінтегруючим рупором розміром 1/2 дюйма (1,25 см). Спочатку планувалося розділити вміст колб на дві частини, і кожну половину обробляти ультразвуком безперервно при максимальній потужності обладнання аж до 450 ват (допустима потужність залежить від в'язкості зразка) протягом 1 години. Параметр потужності 3 і коефіцієнт використання імпульсу 90% були достатніми для змішування вмісту склянки. При параметрі потужності 3 показання лічильника складає від 30 до 40. Обчислена потужність становить 40-60 ват.

Початково планувалося перемішувати декілька зразків (див. таблицю 80) протягом різних періодів часу з використанням лабораторного гомогенізатора POLYTRON PT 10/35 (або ротора/статора) при 25000 об./хв. протягом різних періодів часу. Зразки #22 і #23 розділяють на дві склянки і обробляють протягом 30 хвилин з використанням великого Kinematica Polytron PT 10/35. Генератор (наконечник) являє собою РТА 20 з діаметром статора 20 мм. Пристрій працює зі швидкістю 11000 об./хв. Робота при вище 11000 об./хв. приводить до розбризкування вмісту склянки, зміщення склянки і надмірного нагрівання обладнання. Після зразків #23 і #24 Polytron PT 10/35 припинив працювати, передбачувано внаслідок надмірного використання з досить в'язкими зразками. Таким чином, використовують портативний Polytron PT1200C. Генератор (наконечник) являє собою РТ-DA 1212 з діаметром статора 12 мм. Пристрій міг працювати при 25000 об./хв. Оператор помітив, що на портативному пристрої при 25000 об./хв. спостерігали схожу міру перемішування в порівнянні з більш великою моделлю при 11000 об./хв. Оператор періодично перемішує зразок для забезпечення рівномірного перемішування. Зразки з 19 по 22 перемішують за допомогою портативного Polytron PT 1200C.

Ферментативна попередня обробка включає: 1) ферментний комплекс E1 = Accellerase® 1000 при густині завантаження 0,25 мл на грам субстрату; і 2) E2 = Celluclast 1.5 FG і Novozyme 188 при концентрації завантаження 0,5 і 0,1 мл на грам субстрату, відповідно. Після фізичної попередньої обробки (див. таблицю 80, нижче) додають відповідний фермент(и) і колби витримують при 50°C і 125 об./хв. протягом 20 годин. Після 20 годин колби охолоджують до кімнатної температури протягом 1 години перед додаванням *P. stipitis*.

Таблиця 14

Узагальнення тестованих обробок

Номер тесту	Номер зразка	Концентрація зразка (г/900 мл)	Фізична обробка	Ферментативна обробка (50°C, 21 год.)
Контроль (250-мл колба), що проводиться в двох екземплярах кожного тижня				
	Hi	--	--	--
Тиждень 1				
1	SP	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	None
2	XP	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	None
3	SP	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	E1
4	SP	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	E2
5	XP	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	E1
6	XP	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	E2
7	XP-10e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	E2
8	XP-30e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	E2
9	XP-50e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т.	E2
10	XP-10e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 1 год.	E2
11	XP-30e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 1 год.	E2
12	XP-50e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 1 год.	E2
Тиждень 2				
13	XP-10e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 10 хв.	E2
14	XP-30e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 10 хв.	E2
15	XP-50e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 10 хв.	E2
16	XP-10e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 30 хв.	E2
17	XP-30e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 30 хв.	E2
18	XP-50e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. обробка ультразвуком протягом 30 хв.	E2

19	XP-10e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. 10 хв. на роторі/статорі	E2
20	XP-30e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. 10 хв. на роторі/статорі	E2
21	XP-50e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. 10 хв. на роторі/статорі	E2
22	XP-10e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. 30 хв. на роторі/статорі	E2
23	XP-30e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. 30 хв. на роторі/статорі	E2
24	XP-50e	35	Просочення протягом 15 год. при к.т. 30 хв. на роторі/статорі	E2

Аналіз

Зразки відбирають з кожної колби після фізичної і/або ферментативної попередньої обробки (безпосередньо перед додаванням *P. stipitis*) і аналізують їх відносно концентрації глюкози з використанням аналізатора YSI Biochem (YSI, Interscience). Зразки центрифугують при 14000 об./хв. протягом 20 хвилин і супернатант зберігають при -20°C. Перед аналізом зразки розбавляють до рівня глюкози 0-25,0 г/л. Стандарт глюкози аналізують приблизно після кожних 30 зразків, щоб пересвідчитися в збереженні цілісності мембрани.

З кожної колби відбирають всього п'ять зразків через 0, 12, 24, 48 і 72 години і аналізують їх відносно концентрації етанолу з використанням аналізатора YSI Biochem на основі аналізу алкогольдегідрогенази (YSI, Interscience). Зразки центрифугують при 14000 об./хв. протягом 20 хвилин і супернатант зберігають при -20°C, а перед аналізом розбавляють до концентрації етанолу 0-3 г/л. Стандарт у вигляді етанолу в концентрації 20 г/л аналізують приблизно після кожних 30 зразків для того, щоб пересвідчитися в тому, що цілісність мембрани зберігалася протягом аналізу.

Зразок посівної колби аналізують для визначення вихідної концентрації клітин в тестованих колбах. Крім того, з кожної колби після інкубації протягом 72 годин відбирають по одному зразку і аналізують їх відносно концентрації клітин. Придатним чином розбавлені зразки змішують з 0,05% трипановим синім і наносять в гемоцитометр Neubauer. Клітини підраховують при збільшенні 40X.

Результати

Експерименти

Результати експерименту з пристроєм для обробки ультразвуком представлені в таблиці 81. Не було проблем з надмірним нагріванням води.

Таблиця 15

Експеримент з пристроєм для обробки ультразвуком

Час	Температура (°C)
0	18
10	18
20	19
30	19
40	19
50	19
60	19

Результати експерименту по підтвердженню концентрації Celluclast 1.5 FG і Novozyme 188 з Pluronic F-68 і без нього представлені в таблицях 82 і 83. У кожен колбу додають целюлозу в концентрації 60 г/л (SolkaFloc). Після інкубації протягом 24 годин одержують від 33,7 до 35,7 г/л глюкози (від 30,3 до 32,1 г/л розщепленої целюлози).

Після інкубації протягом 24 годин з *P. stipitis* в колбах залишалося 23,2-25,7 г/л глюкози. Це вказує на те, що не вся глюкоза була використана при інкубації протягом 24 годин.

Не було даних про токсичність Pluronic F-68 відносно *P. stipitis*. Однак не було збільшення кількості глюкози після обробки ферментом протягом 24 годин при додаванні Pluronic F-68.

Таблиця 16

Результати для глюкози

Колба	Концентрація глюкози (г/л)		
	Перед обробкою ферментом	Після обробки ферментом (50°C, 24 години, 100 об./хв.	Після <i>P. stipitis</i> протягом 24 год.
Контроль А	0.28	34.3	23.2
Контроль В	0.64	35.7	25.3
Яка містить Pluronic А	0.48	34.8	25.6
Яка містить Pluronic В	0.93	33.7	25.7

Таблиця 17

Результати для етанолу

Колба	Концентрація етанолу (г/л) у визначені моменти часу (год.)	
	0 (інокуляція, після обробки ферментом)	<i>P. stipitis</i> протягом 24 год.
Контроль А	0.01	7.23
Контроль В	0.01	5.75
Яка містить Pluronic А	0.01	7.57
Яка містить Pluronic В	0.00	7.36

У ході першого тижня тестування посівна колба має оптичну густину (600 нм) 9,74 і концентрацію клітин $4,21 \times 10^8$ клітин/мл. Дев'ять мл матеріалу посівної колби додають в кожен з тестованих колб і 1 мл додають в контрольні колби (1% об./об.). Таким чином, вихідна концентрація клітин в кожній колбі становить $4,21 \times 10^6$ /мл.

У ході другого тижня тестування посівна колба має оптичну густину (600 нм) 3,02 і концентрацію клітин $2,85 \times 10^8$ клітин/мл. Для того, щоб врахувати відмінності в кількостях клітин і OD, 12 мл матеріалу посівної колби додають в кожен з тестованих колб і 1,5 мл додають в контрольні колби (1,5% об./об.). Таким чином, вихідна концентрація клітин в кожній колбі становить $3,80 \times 10^6$ /мл.

Концентрація етанолу в колбах представлена в таблиці 84. Найбільш високу концентрацію етанолу спостерігають в колбі #6 (Зразок ХР, просочення протягом ночі, обробка Е2 при 50°C протягом 21 години). Одержана протягом 48 годин концентрація з вихідних 35 грамів становить 19,5 г/л (17,55 г/на колбу). Вихід етанолу (грами етанолу/грами субстрату) в колбі #6 становить

0,50.

Таблиця 18

Концентрація етанолу

Номер зразка	Концентрація етанолу (г/л) у визначні моменти часу				
	0	12	24	48	72
Контроль А	0.249	1.57	9.31	13.60	14.20
Контроль В	0.237	1.04	7.97	11.40	13.90
1	0.247	0.16	0.10	0.11	0.06
2	0.175	0.12	0.10	0.17	0.29
3	0.284	2.73*	8.88	9.72	10.40
4	0.398	0.43	8.02	14.40	12.10
5	0.312	0.31	10.30	11.30	18.80
6	0.399	0.73	7.55	19.50*	19.00
7	0.419	0.38	4.73	16.80*	15.40
8	0.370	0.46	0.56	9.86	13.50
9	0.183	0.47	0.53	12.00	14.10
10	0.216	0.35	6.11	13.80	15.60
11	0.199	0.33	0.88	9.02	8.52
12	0.264	0.43	0.41	8.76	13.80
Контроль А	0.49	0.84	7.93	13.00	15.00
Контроль В	0.50	0.93	8.39	13.40	15.00
13	0.86	0.99	8.42	10.50	14.20
14	0.95	0.88	3.79	10.90	12.40
15	1.18	0.42	1.12	9.26	12.60
16	0.88	0.42	5.41	6.78	12.80
17	0.99	0.45	1.73	10.60	12.00
18	1.17	0.46	1.12	10.60	12.10
19	0.78	0.50	9.75	12.60	13.40
20	0.94	0.39	2.54	11.10	12.20
21	1.28	0.43	1.46	11.50	11.30
22	0.84	1.09	10.00	14.00	10.10
23	0.96	0.57	6.77	11.10	12.10
24	1.20	0.42	1.91	12.10	13.10

*Зразки були проаналізовані двічі з тим же результатом.

Колби з концентрацією етанолу більше 15 г/л виділені напівжирним шрифтом

- 5 Результати аналізу глюкози представлені в таблиці 85. Після обробки ферментом протягом 21 годин найбільш висока концентрація глюкози становить 19,6 г/л (17,6 грам/на колбу) в колбі #6 (зразок ХР, просочення протягом ночі, обробка Е2 при 50°C протягом 21 години). Ця колба також являє собою колбу з найбільш високою концентрацією етанолу (див. таблицю 84). Через 72 години в колбах залишалася дуже невелика кількість глюкози. Не було виявлено глюкози в

колбах 1 і 2.

Таблиця 19
Концентрація глюкози

Номер зразка	Концентрація глюкози (г/л) у визначені моменти часу (год.)	
	0	72
1	0.0	0.00
2	0.0	0.00
3	7.2	0.02
4	13.3	0.03
5	15.9	0.05
6	19.6	0.05
7	13.9	0.04
8	15.4	0.06
9	18.3	0.09
10	17.1	0.05
11	13.0	0.04
12	17.0	0.08
13	14.4	0.03
14	13.7	0.04
15	16.3	0.08
16	13.2	0.03
17	13.4	0.04
18	15.8	0.06
19	15.3	0.04
20	14.3	0.04
21	15.5	0.06
22	14.7	0.04
23	13.5	0.04
24	16.6	0.07

- 5 Результати прямого підрахунку клітин представлені в таблиці 86. Концентрація життєздатних клітин була вищою, ніж в контрольних колбах. Найбільш низькі кількості клітин спостерігають в колбах 1-4.

Таблиця 20

Кількість клітин

Номер зразка	Кількість клітин ($\times 10^6$ /мл) після інкубації протягом 72 годин
Контроль А	38.30
Контроль В	104.00
1	0.02
2	0.08
3	0.07
4	0.06
5	0.15
6	1.05
7	1.50
8	1.95
9	1.05
10	3.60
11	1.28
12	0.90
Контроль А	39.80
Контроль В	30.80
13	0.98
14	0.40
15	0.63
16	0.71
17	1.15
18	0.83
19	1.25
20	1.02
21	0.53
22	0.56
23	0.59
24	0.59

Приклад 42 - Одержання продуктів біоконверсії з біомаси

- Стапель біомаси масою 1500 фунтів (680 кг) подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch
- 5 Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см),
- 10 довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подають в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза,
- 15 розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт

на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Матеріали обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Перероблені матеріали розподіляють в настільні стерилізовані ферментери New Brunswick Scientific у формі рідкого середовища, яке виготовляють для підтримання росту, розмноження і/або активності мікроорганізму, вибраного внаслідок його здатності продукувати необхідний продукт біоконверсії. Різні концентрації перероблених матеріалів додають в комбінації з різними кількостями інших допоміжних матеріалів, які звичайно є необхідними для росту, розмноження і/або активності вибраних мікроорганізмів. Також в середовище додають джерело азоту. Концентрацію або кількість перероблених матеріалів і кожного з допоміжних матеріалів (включаючи джерело азоту) записують на лабораторному ноутбуку або на комп'ютерному жорсткому диску.

Стартову культуру вибраного мікроорганізму додають в кожний з різних культуральних розчинів в ферментерах. Кожний з інокульованих культуральних розчинів інкубують при температурі від приблизно 15°C до приблизно 40°C протягом від 4 до 48 годин в аеробних або анаеробних умовах. Після культивування мікроорганізми і супернатанти клітин збирають і необов'язково розділяють з використанням центрифугування. Потім зразки або заморожують для зберігання, або оцінюють для визначення рівня біоконверсії продукту в клітинах або супернатанті. Результати записують, і експерименти повторюють до одержання максимального виходу продукту біоконверсії. Культуральний розчин і умови, використані для одержання цього максимального виходу, масштабують для застосування в великомасштабній ферментації.

Приклад 43 - Великомасштабне одержання продуктів біоконверсії з біомаси

Стапель біомаси масою 1500 фунтів (680 кг) змішують і подають в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлюють на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал для подрібнення, що виходить з пристрою, нагадує конфеті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу. Схожий на конфеті матеріал подається в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлюють приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробить схожі на конфеті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Середня довжина волокон становить 1,063 мм, і середня ширина волокон становить 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1.

Матеріали обробляють пучком електронів з використанням прискорювача, що знаходиться в сховищі з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці 10 описані використані параметри. У таблиці 11 описана номінальна використана доза.

Перероблені матеріали використовують для одержання культурального розчину, визначеного в прикладі 42. Вибраний мікроорганізм і культуральний розчин комбінують в ферментері з фіксованим об'ємом з підживленням великого об'єму і підтримують з використанням умов і протягом періоду часу, визначених в прикладі 42. Концентрований культуральний розчин, що містить перероблені матеріали, додають при необхідності в ферментер. Крім того, продукт біоконверсії і мікроорганізми видаляють з ферментера і переробляють для зберігання або застосування.

Приклад 44 - Великомасштабне одержання продуктів біоконверсії з біомаси з використанням відходів тваринництва як джерела азоту

Продукти біоконверсії одержують, як описано в прикладі 43, з використанням відходів тваринництва як джерела азоту. Перед застосуванням відходи тваринництва стерилізують з використанням стерилізації фільтрацією або парою і високим тиском. Перед додаванням в культуральний розчин стерилізовані відходи тваринництва сушать.

Приклад 45 - Великомасштабне одержання *Fusarium venenatum* (ATCC 20334) з біомаси

Fusarium venenatum культивують з використанням способу, описаного в прикладі 43. Зібрані *F. venenatum* комбінують з регідратованим яєчним білком, цибулинами, текстурованим пшеничним білком (пшеничний білок, пшеничний крохмаль) і маслом каноли і переробляють

для застосування як їжі для людини.

ІНШІ ВАРІАНТИ ЗДІЙСНЕННЯ

Описаний ряд варіантів здійснення винаходу. Проте, зрозуміло, що можна проводити різні модифікації без відхилення від суті і обсягу винаходу.

У деяких варіантах здійснення відносно низькі дози радіаційного випромінювання, необов'язково в комбінації зі звуковою енергією, наприклад з ультразвуковою енергією, застосовують для поперечного зшивання, щеплення або іншого збільшення молекулярної маси природного або синтетичного вуглеводовмісного матеріалу, такого як будь-який з матеріалів в будь-якій формі (наприклад, волокнистий формі), описаних в даному документі, наприклад роздроблених або нероздроблених целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів, таких як целюлоза. Поперечне зшивання, щеплення або інше збільшення молекулярної маси природного або синтетичного вуглеводовмісного матеріалу можна проводити контрольованим або попередньо визначеним чином шляхом вибору типу або типів використовуваного радіаційного випромінювання (наприклад, е-пучок і ультрафіолетове випромінювання або е-пучок і гамма-випромінювання) і/або дози або кількостей доз застосовуваного радіаційного випромінювання.

Наприклад, волокнистий матеріал, який включає перший целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, що має першу молекулярну масу, можна опромінювати так, щоб одержати другий целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, що має другу молекулярну масу, яка перевищує першу молекулярну масу. Наприклад, якщо як джерело випромінювання використовують гамма-випромінювання, можна використовувати дозу від приблизно 0,2 Мрад до приблизно 10 Мрад, наприклад від приблизно 0,5 Мрад до приблизно 7,5 Мрад або від приблизно 2,0 Мрад до приблизно 5,0 Мрад. Якщо використовують опромінювання е-пучком, можна використовувати меншу дозу (відносно гамма-випромінювання), таку як доза від приблизно 0,1 Мрад до приблизно 5 Мрад, наприклад від приблизно 0,2 Мрад до приблизно 3 Мрад або від приблизно 0,25 Мрад до приблизно 2,5 Мрад.

До волокнистих матеріалів, ущільнених волокнистих матеріалів або до будь-яких інших матеріалів і композитів, описаних в даному документі, можна додавати одну з представлених нижче добавок. Можна додавати добавки, наприклад, у формі твердої речовини, рідини або газу. Добавки включають наповнювачі, такі як карбонат кальцію, діоксид кремнію і тальк; неорганічні інгібітори горіння, такі як тригідрат оксиду алюмінію або гідроксид магнію; органічні інгібітори горіння, такі як хлоровані і бромовані органічні сполуки. Інші добавки включають лігнін, віддушки, засоби, поліпшуючі сумісність, технологічні добавки, антиоксиданти, замутнювачі, термостабілізатори, барвники, піноутворювальні речовини, полімери, наприклад деградовані полімери, фотостабілізатори, біоциди і антистатичні засоби, наприклад стеарати або етоксировані аміни жирних кислот. Придатні антистатичні сполуки включають провідні вуглисті речовини, вуглецеве волокно, металеві наповнювачі, катіонні сполуки, наприклад четвертинні сполуки амонію, наприклад хлорид N-(3-хлор-2-гідроксипропіл)триметиламонію, алканоламіди і аміни. Ілюстративні деградовані полімери включають полігідроксиациди, наприклад полілактиди, полігліколіди і співполімери молочної кислоти і гліколевої кислоти, полі(гідроксимасляну кислоту), полі(гідроксивалеріанову кислоту), співполімер лактиду і е-капролактону, співполімер гліколіду і е-капролактону, полікарбонати, полі(амінокислоти), полі(гідроксіалканолати), поліангідриди, складні поліортоєфіри і суміші цих полімерів.

Коли описані добавки включені, вони можуть бути присутніми в кількостях, обчислених з розрахунку на суху масу, що складають від менше 1% аж до 80% з розрахунку на загальну масу волокнистого матеріалу. Більш конкретно, кількості знаходяться в діапазоні від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 50 мас. %, наприклад 5, 10, 20, 30% або більше, наприклад 40%.

Будь-які добавки, описані в даному документі, можуть бути інкапсульованими, наприклад висушеними розпилювальним сушінням, або мікроінкапсульованими, наприклад, для захисту добавок від нагрівання або вологості в процесі зберігання.

Волокнисті матеріали, ущільнені волокнисті матеріали, смоли або добавки можна забарвлювати. Наприклад, волокнистий матеріал можна забарвлювати до комбінування зі смолою і змішування з одержанням композитів. У деяких варіантах здійснення це забарвлення може бути корисне при маскуванні або приховуванні волокнистого матеріалу, особливо великих агрегатів волокнистого матеріалу, в підданих формуванню або екструзії частинах, коли це бажано. Такі великі агрегати, коли вони присутні у відносно високих концентраціях, можуть виглядати як крупинки на поверхнях, підданих формуванню або екструзії частин.

Наприклад, бажаний волокнистий матеріал можна забарвлювати з використанням кислотного барвника, прямого барвника або реактивного барвника. Такі барвники доступні від Spectra Dyes, Kearny, NJ або Keystone Aniline Corporation, Chicago, IL. Конкретні приклади

барвників включають SPECTRA™ LIGHT YELLOW 2G, SPECTRACID™ YELLOW 4GL CONC 200, SPECTRANYL™ RODAMINE 8, SPECTRANYL™ NEUTRAL RED B, SPECTRAMINE™ BENZOPERPURINE, SPECTRADIAZO™ BLACK OB, SPECTRAMINE™ TURQUOISE G і SPECTRAMINE™ GREY LVL 200%, кожний з яких доступний від Spectra Dyes.

5 У деяких варіантах здійснення з барвниками змішують концентрати барвників в смолах, що містять пігменти. Коли такі суміші потім змішують з бажаною кількістю волокнистого матеріалу, волокнистий матеріал може забарвлюватися *in situ* в процесі перемішування. Концентрати барвників доступні від Clariant.

Може бути переважним додавання у волокнистий матеріал, ущільнений волокнистий
10 матеріал або композити ароматизатора або віддушки.

Пересувна переробка біомаси

Описані стаціонарні установки для переробки біомаси. Однак, залежно від джерела сировини біомаси і продуктів, продукованих з неї, може бути переважною переробка біомаси в пересувних установках, які можуть бути розташовані поблизу джерела сировини і/або поблизу
15 ринків збуту продуктів, одержуваних з сировини. Як приклад, в деяких варіантах здійснення, як сировину біомаси використовують різні трави, такі як просо. Транспортування великих об'ємів проса з областей, де воно росте, на перероблявальні установки на відстані сотень або навіть тисяч миль може бути як енергетично марнотратним, так економічно дорогим (наприклад, вартість транспортування сировини на поїзді оцінюється від \$3,00 до \$6,00 за тонну на 500
20 миль). Більше того, деякі з продуктів переробки сировини проса можуть бути придатні для ринків в областях, де вирощують сировину біомаси (наприклад, корм для жуйних тварин). Так само, транспортування корму для жуйних тварин на сотні або навіть тисячі миль на ринок не може бути економічно доцільним.

Таким чином, в деяких варіантах здійснення системи для переробки, описані в даному
25 документі, здійснені як пересувні переналагоджувані установки по переробці. Один з варіантів здійснення такої пересувної установки показаний на ФІГ. 63. Установка по переробці 8000 включає п'ять транспортних вантажних автомобілів 8002, 8004, 8006, 8008 і 8010 (хоч на ФІГ. 63 показано п'ять вантажних автомобілів, як правило, можна використовувати будь-яку кількість вантажних автомобілів). Вантажний автомобіль 8002 включає джерело води і системи
30 переробки і системи електричного живлення для інших вантажних автомобілів. Кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 адаптований для паралельної переробки сировини біомаси.

Вантажний автомобіль 8002 включає вхідний отвір 8012 для джерела води для одержання води з постійного джерела (такого як водопровідна мережа) або ємності (наприклад, ємності на
35 іншому вантажному автомобілі, або ємності або іншого резервуара, розташованого в області переробки). Технологічна вода циркулює в кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 через водопровідні труби 8020 для водопостачання. Кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 включає частину водопровідної труби 8020. Коли вантажівки розташовуються поруч одна з одною, організовуючи пересувну установку для переробки, частини водопровідної
40 труби 8020 сполучаються, утворюючи безперервний водопровід для транспортування води. Кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 включає вхідний отвір для води 8022 для постачання технологічною водою, і вихідний отвір для води 8024 для видалення технологічної води. Вихідні отвори для води 8024 в кожній з вантажівок 8004, 8006, 8008 і 8010 ведуть у фрагментований безперервний водопровід 8026 для скидання води, який аналогічним
45 чином сполучений в безперервний водопровід, коли вантажні автомобілі розташовуються поряд. Відпрацьована технологічна вода циркулює в пристрій для переробки води 8028 у вантажному автомобілі 8002, який обробляє воду для видалення шкідливих матеріалів відходів, а потім здійснює рециркуляцію обробленої води через водопровідну трубу 8030 зворотно в подавальну водопровідну трубу 8020. Скидні матеріали, видалені з використаної технологічної
50 води, можуть бути викинені за межами даної території або вони можуть зберігатися (наприклад, в іншому вантажному автомобілі, не показано) і транспортуватися в складську споруду.

Вантажний автомобіль 8002 також включає станцію постачання електрикою 8016, яка забезпечує електричне живлення кожного з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010. Станція електричного живлення 8016 може бути сполучена з зовнішнім джерелом живлення
55 через з'єднання 8014. Альтернативно або додатково, станція електричного живлення може бути адаптована для генерування енергії (наприклад, шляхом спалення джерела палива). Електрична енергія подається в кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 через електричний живильний кабель 8040. Кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 включає термінал електричного живлення 8018, з яким сполучені пристрої на вантажному
60 автомобілі, що вимагають електричного живлення.

Кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 включає вхідний отвір 8042 для сировини і вихідний отвір 8044 для відходів. Сировина біомаси надходить в кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 через вхідний отвір 8042, де вона переробляється згідно зі способами, описаними в даному документі. Після переробки матеріал відходів видаляється через вихідний отвір 8044. Альтернативно, в деяких варіантах здійснення, кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 може бути сполучений із загальним вхідним отвором для сировини (наприклад, розташований у вантажному автомобілі 8002), і кожний вантажний автомобіль може скидати матеріал відходів через загальний вихідний отвір (наприклад, також розташований у вантажному автомобілі 8002).

Кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 може включати різні типи перероблювальних модулів; наприклад, на конфігурації, представлений на ФІГ. 63, кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 включає прискорювач іонів 8032 (наприклад, горизонтальний тандемний зігнений прискорювач на базі пелетрона), станцію нагрівання/піролізу 8034, модуль для вологої хімічної переробки 8036 і модуль для біологічної переробки 8038. Як правило, кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 може включати будь-яку з систем переробки, описаних в даному документі. У певних варіантах здійснення кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 включає однакові системи переробки. Однак в деяких варіантах здійснення один або декілька вантажних автомобілів можуть мати різні системи переробки.

Крім того, деякі або всі вантажні автомобілі можуть мати певні вмонтовані системи переробки, які не використовуються, залежно природи вихідного матеріалу. Як правило, компонування різних вмонтованих систем переробки на кожному з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 є переналагоджуванням згідно з типом перероблюваного матеріалу.

Установка для переробки 8000 є ілюстративною установкою для паралельної переробки; кожний з вантажних автомобілів 8004, 8006, 8008 і 8010 переробляє сировину біомаси паралельно. У певних варіантах здійснення пересувні установки по переробці здійснені як установки по послідовній переробці. Один з варіантів здійснення послідовної пересувної установки по переробці 8500 представлений на ФІГ. 64. Установка по переробці 8500 включає три залізничних вагони 8502, 8504 і 8506 (як правило, можна використовувати будь-яку кількість залізничних вагонів), кожний з яких адаптований для проведення однієї або декількох стадій переробки у всьому процесі переробки біомаси. Залізничний вагон 8502 включає вхідний отвір для сировини для подачі сировини зі сховища (наприклад, будівлі сховища або іншого залізничного вагона). Сировина транспортується з одного перероблювального модуля на інший, серед трьох залізничних вагонів через безперервну конвеєрну систему. Залізничний вагон 8502 також включає станцію електричного живлення 8514 для постачання електричним живленням кожного із залізничних вагонів 8502, 8504 і 8506.

Залізничний вагон 8502 включає пристрій для грубої механічної переробки 8516 і пристрій для тонкої механічної переробки 8518 для конвертування вихідної сировини в тонкоподрібнений волокнистий матеріал. Третій пристрій для механічної переробки 8520 розкатує волокнистий матеріал в плоский безперервний пласт. Потім пласт волокнистого матеріалу транспортується в прискорювач іонів 8522 на залізничному вагоні 8504, в якому волокнистий матеріал піддається дії пучка іонів. Після обробки пучком іонів волокнистий матеріал транспортується в низькоенергетичний прискорювач електронів 8524.

Потім волокнистий матеріал транспортується в модуль хімічної переробки 8526 в залізничному вагоні 8506 для однієї або декількох стадій хімічної переробки. Залізничний вагон 8506 включає вхідний отвір для технологічної води 8532, в який подається технологічна вода із зовнішнього резервуара (наприклад, ємності або іншого залізничного вагона).

Після хімічної обробки в перероблювальному модулі 8526, матеріал транспортується в модуль для біологічної переробки 8528 для запуску ферментації вивільнених з матеріалу цукрів. Після завершення біологічної переробки матеріал транспортується в сепаратор 8530, який відводить корисні продукти в трубопровід 8510 і скидає матеріали в трубопровід 8512. Трубопровід 8510 може бути сполучений з модулем зберігання (наприклад, автомобілем-цистерною або із зовнішньою ємністю для зберігання). Аналогічно продукти відходів можуть транспортуватися через трубопровід 8512 в модуль зберігання, такий як автомобіль-цистерна і/або, у зовнішню споруду для зберігання. Сепаратор 8530 також здійснює рециркуляцію чистої технологічної води для подальшої доставки в модуль хімічної переробки 8536 і/або модуль біологічної переробки 8528.

Як розглянуто вище, установка для переробки 8500 є прикладом послідовної конфігурації пересувної установки для переробки; кожний із залізничних вагонів 8502, 8504 і 8506 включає відмінний набір систем переробки; і технологічний потік сировини з кожного вагона сполучений

з наступним вагоном послідовно для завершення послідовності переробки.

Як правило, для переробки сировини біомаси можна використовувати множину різних конфігурацій переробки. Установки для переробки, як на основі вантажних автомобілів, так і на основі поїздів, можуть бути адаптовані як для послідовної, так і для паралельної роботи. Як
5 правило, компонування різних модулів переробки є переналагоджуваним, і для конкретної сировини можуть використовуватися не всі модулі переробки. Коли конкретний модуль переробки не використовується для конкретної сировини, модуль переробки може бути відведений від технологічного потоку. Альтернативно модуль переробки може залишатися в загальному технологічному потоці, однак він може бути вимкнений, так що сировина проходить
10 через вимкнений модуль швидко, без здійснення модифікації.

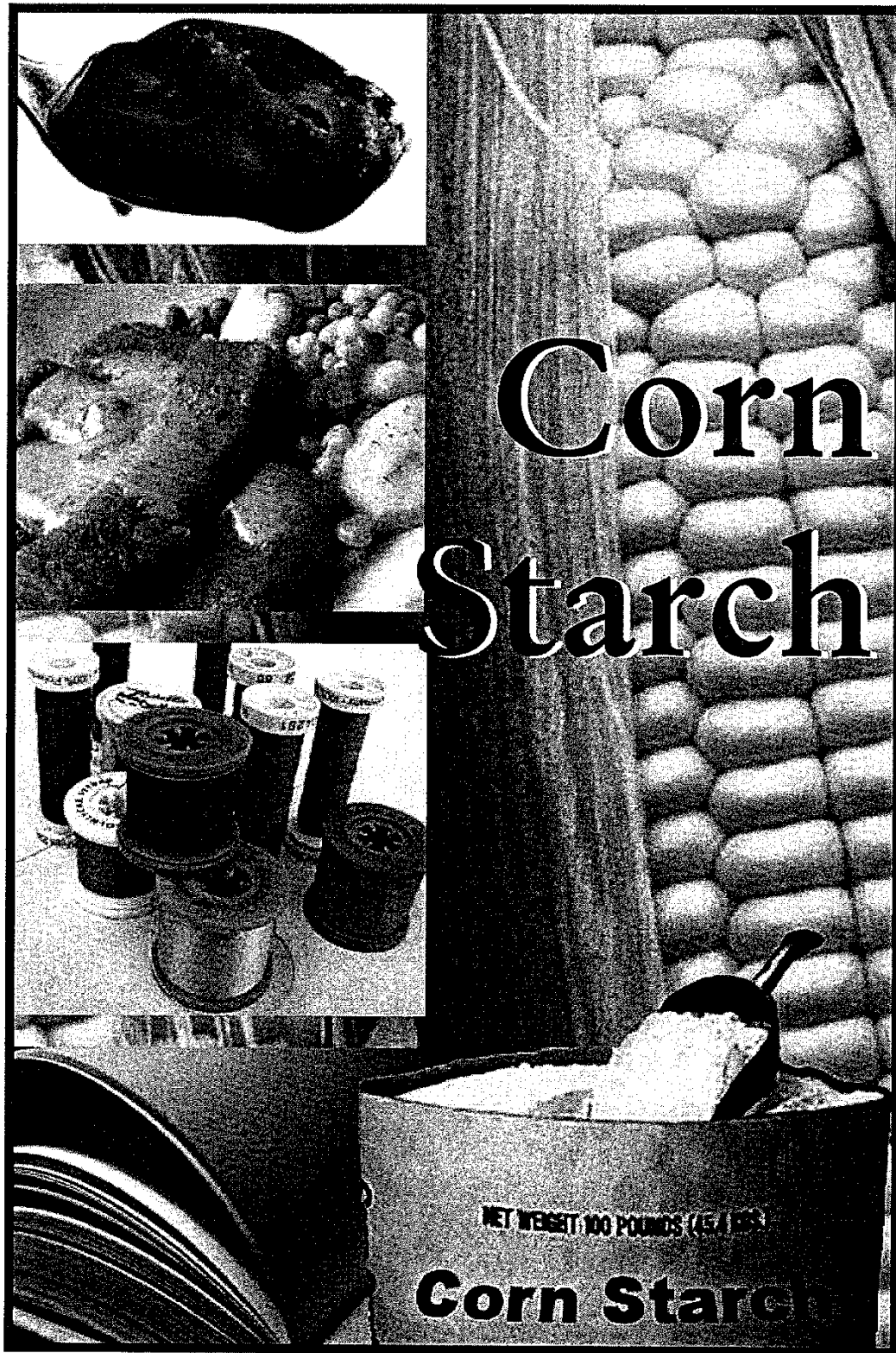
Пересувні установки для переробки можуть включати один або декілька електронних пристроїв контролю, які автоматизують деякі або всі аспекти процесу переробки біомаси і/або порядок налаштування пересувної установки. Наприклад, електронний пристрій контролю може бути адаптований для одержання вхідної інформації про матеріал сировини, яка підлягає
15 переробці, і може генерувати різну вихідну інформацію, включаючи пропоновану конфігурацію пересувної установки для переробки, і/або величини для одного або декількох параметрів переробки, включених в процес переробки біомаси, які будуть реалізовані.

Хоч вище описане транспортування на вантажному автомобілі, частина установки для переробки або вся установка для переробки може бути транспортована будь-яким іншим
20 способом, наприклад залізницею або на морському судні, наприклад кораблі, баржі, човні, доку або плаваючій платформі. Також транспортування можна проводити з використанням більше ніж одного виду транспорту, наприклад, з використанням контейнера, як на кораблі, так і на тракторі з причепом або поїзді.

У деяких варіантах здійснення способи, описані в даному документі, можна здійснювати з використанням, наприклад, вугілля (наприклад, деревного вугілля).
25

Таким чином, інші варіанти здійснення знаходяться в об'ємі представленої нижче формули винаходу.

ДОДАТОК А



5

Кукурудзяний крохмаль

ЗМІСТ

Компанії-учасники

10

Передмова

	Вступ
	Крохмаль і крохмальні гранули
	Процес вологого подрібнення кукурудзи
	Фізико-хімічні властивості крохмалю
5	Комерційний кукурудзяний крохмаль
	Немодифікований, звичайний або загальновідомий кукурудзяний крохмаль
	Генетичні варіації кукурудзяного крохмалю
	Модифікований крохмаль
	Кислотно-модифікований кукурудзяний крохмаль
10	Окислений кукурудзяний крохмаль
	Декстрини
	Циклодекстрини
	Похідні крохмалю
	Попередньо желатинізований крохмаль
15	Відбілений крохмаль
	Статус крохмалів згідно з федеральними нормами
	Транспортування і зберігання сухих крохмалів
	Способи варіння крохмалів
	Обробка клейстеру
20	Ферментативна конверсія крохмалів
	Аналітична оцінка крохмалю
	Словник
	МАЛЮНКИ
	1. Шари крохмалю, утворені навколо гілumu
25	2. Форма шести поширених крохмальних гранул
	3. Кукурудзяний крохмаль, сфотографований під поляризованим світлом
	4. Зерно кукурудзи
	5. Процес вологого подрібнення кукурудзи
	6. Молекули амілози і амілопектину
30	7. Утворення міцел в молекулах амілози
	8. Вплив температури на желатинізацію
	9. Вплив струшування на желатинізацію
	10. Вплив рН на желатинізацію
	Corn Refiners Association
35	1701 Pennsylvania Avenue, N.W.
	Washington, D.C. 20006-5805
	202-331-1634 Fax: 202-331-2054
	www.corn.org

КОМПАНІЇ-УЧАСНИКИ	РОЗТАШУВАННЯ ПІДПРИЄМСТВ
Archer Daniels Midland Company P.O. Box 1470 Decatur, Illinois 62525	Підприємства: Cedar Rapids, Iowa 52404 Clinton, Iowa 52732 Columbus, Nebraska 68601 Decatur, Illinois 62525 Marshall, Minnesota 56258-2744
Cargill, Incorporated P.O. Box 5662/MS62 Minneapolis, Minnesota 55440-5662	Підприємства: Blair, Nebraska 68008-2649 Cedar Rapids, Iowa 52406-2638 Dayton, Ohio 45413-8001 Decatur, Alabama 35601 Eddyville, Iowa 52553-5000 Hammond, Indiana 46320-1094 Memphis, Tennessee 38113-0368 Wahpeton, North Dakota 58075
Corn Products International, Inc. 5 Westbrook Corporate Center Westchester, Illinois 60154	Підприємства: Bedford Park, Illinois 60501-1933 Stockton, California 95206-0129 Winton-Salem, North Carolina 27107
National Starch and Chemical Company	Підприємства:

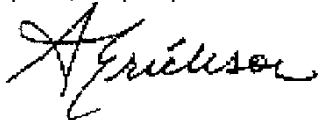
10 Finderne Avenue Bridgewater, New Jersey 08807-0500	Indianapolis, Indiana 46221 North Kansas City, Missouri 64116
Penford Products Co. (A company of Penford Corporation) P.O. Box 428 Cedar Rapids, Iowa 52406-0428	Підприємство: Cedar Rapids, Iowa 52404-2175
Roquette America, Inc. 1417 Exchange Street Keokuk, Iowa 52632-6647	Підприємство: Keokuk, Iowa 52632-6647
Tate & Lyle Ingredients Americas, Inc. (A subsidiary of Tate & Lyle, PLC) P.O. Box 151 Decatur, Illinois 62521	Підприємства: Decatur, Illinois 62521 Lafayette, Indiana 47902 Lafayette, Indiana 47905 Loudon, Tennessee 37774

ПЕРЕДМОВА

Кожного дня протягом року, так чи інакше, життя кожного американця торкається одне з наших найбільш поширених оновлюваних джерел - кукурудзяний крохмаль. Від одягу, який ми носимо, до їжі на нашому столі, кукурудзяний крохмаль є компонентом десятків тисяч вироблюваних продуктів, які визначають наш сучасний стиль життя.

Застосування крохмалю занесене в записи давніх єгиптян, які виготовляли папірус з використанням крохмального покриття. У записах римлян вказується, що ці давні новатори знайшли застосування крохмалю в продуктах харчування, медицині, косметичі і тканинах. Однак процес великомасштабної ефективної екстракції крохмалю з кукурудзи не був розроблений до середини дев'ятнадцятого сторіччя. Розробка і постійне поліпшення цього процесу забезпечили постачання промисловістю, що переробляє кукурудзу, американських споживачів більше ніж достатнім запасом крохмалю, пристосованого для задоволення найбільш вибагливих потреб окремих споживачів.

У нашому десятому виданні "Кукурудзяний крохмаль" розглянута хімія крохмальної гранули, описано, яким чином фахівці з переробки екстрагують крохмаль з кукурудзяного зерна, яким чином його обробляють для одержання конкретних продуктів, і розглянута обробка крохмалів і аналітичні способи для крохмалів. Ми сподіваємося, що Ви знайдете це керівництво корисним і негайно зв'яжетеся з Corn Refiners Association, якщо ми зможемо надати Вам додаткову інформацію про крохмаль і його продукти.



Audrae Erickson
Президент
Corn Refiners Association

Читачі будуть повідомлені, що інформація і пропозиції, що містяться в даній роботі, є загальними і що конкретні технічні питання потрібно адресувати асоціації або компаніям-учасникам. Питання відносно ціни і/або доступності описаних продуктів, потрібно направляти конкретним учасникам асоціації.

ВСТУП

Рослина кукурудзи (Zeal Mays) являє собою високопотужну фабрику для ефективного перетворення великих кількостей світлового випромінювання сонця в стабільну хімічну енергію. Ця енергія запасується у вигляді целюлози, олії і крохмалю в рослині кукурудзи і в зернах кукурудзи.

Рослина кукурудзи також є одним з найбільш значних природних помножувачів. Приблизно через чотири місяці після посіву, одне зерно кукурудзи масою приблизно одну соту унції дає 800 зерен масою вісім унцій. У порівнянні з цим 800-кратним множенням кількості насіння кукурудзи, пшениця продукує 50-кратний вихід на посіану рослину.

Шляхом ретельного генетичного контролю була виведена кукурудза, яка може рости в помірних і субтропічних зонах по всьому світу. Продукуючи щорічно 10 мільйонів бушелів верхівок кукурудзи, США займає місце найбільш великого виробника кукурудзи в світі. Оскільки зерно кукурудзи містить в середньому приблизно 70-72% крохмалю (з розрахунку на суху масу), ця велика кількість кукурудзи дає практично необмежене забезпечення сирим матеріалом, з якого може бути одержаний крохмаль.

У 1844 році, Colgate & Co. побудувала невеликі кукурудзянокрохмальні заводи в Джерсі-Сіті, Нью-Джерсі і Колумбусі, Огайо. У 1848 році був побудований значно більш великий завод Kingsford Cornstarch Plant в Освего, Нью-Йорк. З того часу технологія крохмалю постійно поліпшувалася і його продукція зростає багаторазово. На сьогоднішній день, кукурудзяний крохмаль домінує на світових ринках промислового і харчового крохмалю.

У даній брошурі стисло представлений спрощений опис виробництва крохмалю способом рафінування (вологого подрібнення) кукурудзи, узагальнені дані про фізико-хімічні властивості крохмалю, які додають йому таку високу цінність для людства, і загальна інформація про те, як крохмаль використовують в харчових і промислових застосуваннях. Ми сподіваємося, Ви знайдете цю інформацію корисною. Якщо Ви бажаєте одержати додаткову інформацію, що стосується крохмалю, кукурудзи або рафінування кукурудзи, ми просимо Вас зв'язатися з Corn Refiners Association або її компаніями-учасниками.

КРОХМАЛЬ І КРОХМАЛЬНА ГРАНУЛА

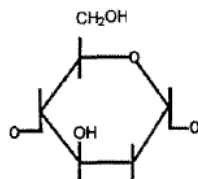
Крохмаль існує у вигляді основного вуглеводневого запасного продукту у всіх рослинах, що містять хлорофіл. У процесі, відомому як фотосинтез, зелені рослини витягують енергію з сонячного світла, утворюючи глюкозу з діоксиду вуглецю і води. Глюкоза живить процеси росту рослин і є основним будівельним матеріалом для опорних структур рослин, таких як целюлоза і геміцелюлоза. Коли рослина досягає зрілого стану, починається цикл відтворення, який завершується запиленням і утворенням багатого крохмалем і олією зародкового насіння. Крохмаль і олія присутні в кукурудзяному зерні для забезпечення енергією насіння, що проростає. Крохмаль являє собою вуглеводний полімер, утворений зв'язуванням елементів глюкози по типу кінець-в-кінець в дуже довгі ланцюги, аналогічно зв'язуванню перлин при виготовленні намиста з перлів.

Знову синтезований крохмаль утворює шар навколо ядра гілumu в рослині, в структурах, які називаються гранулами (фігура 1). Крохмальні гранули варіюють за розміром і формою, які характерні для конкретних рослинних джерел. На фігурі 2 представлені порівняльні розміри і форми гранул з шести поширених крохмалів. Молекули крохмалю орієнтовані в гранулах в конкретні кристалічні малюнки. Це проілюстровано на фігурі 3, яка показує малюнок мальтійського хреста, характерний для цих кристалічних структур, спостережуваний у водній суспензії під поляризованим світлом.

Високоструктурована природа крохмальної гранули демонструється її високою міцністю. Після всіх процесів з розтирання, вакуумування, обертання на центрифугі і фізичного тертя на вологих фазах процесу вологого подрібнення кукурудзи, з подальшим висушуванням, розтиранням і механічним або повітряним транспортуванням сухого крохмалю, практично всі гранули залишаються цілими. Цілісність гранул також зберігається як в модифікованих, так і в перетворених в похідні крохмалях.

Фігура 1

Шари крохмалю, що утворюються навколо гілumu



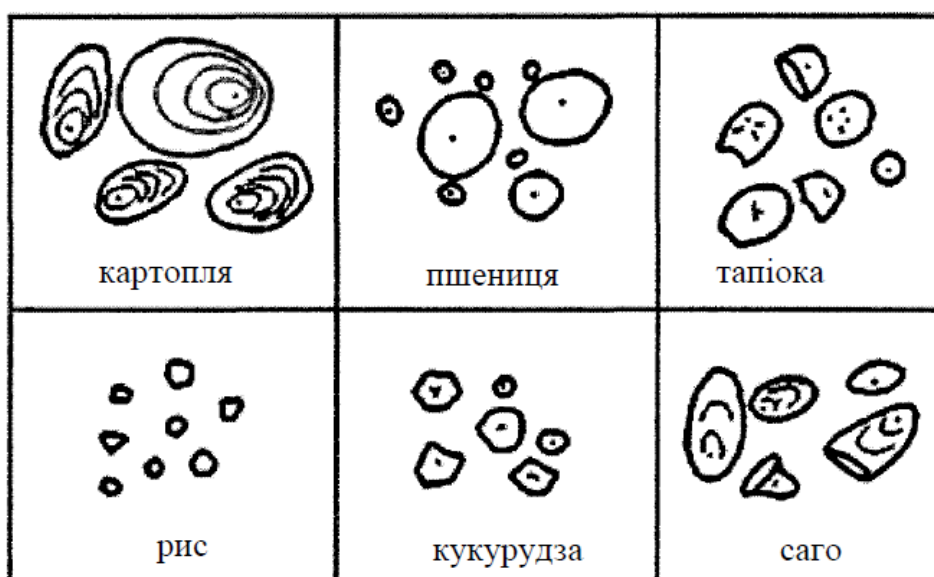
елемент α -D-глюкопіранози



Виділений крохмаль, як правило, являє собою сухий борошністий білий порошок. Він нерозчинний в холодній воді, спирті, простому ефірі і більшості органічних розчинників. Крохмаль в сухому стані стабільний при зберіганні протягом невизначено довгих періодів часу. Хоч крохмальні гранули є фізично міцними, їх можна дуже легко зруйнувати. Якщо гранули у водній суспензії поступово нагрівати, вони починають поглинати воду. Гранули гідратуються, збільшуються в розмірі і, нарешті, втрачають свою структурну цілісність. Це приводить до втрати характерного подвійного променезаломлення і каламутності, до підвищення в'язкості і до утворення, в результаті, клейстеру або гелю. Цей процес називають приготуванням крохмального клейстеру або желатинізацією. Температура, при якій відбувається желатинізація крохмалю, температура же латинізації, залежить від таких факторів, як концентрація крохмалю, рН суспензії, швидкість нагрівання, присутність певних солей і конкретного способу, якого додержуються. При чітко визначених умовах, крохмалі можна класифікувати з використанням температури желатинізації як параметра для диференціації.

Фігура 2

Форма шести поширених крохмальних гранул



Фігура 3

Кукурудзяний крохмаль, сфотографований під поляризованим світлом.

Потрібно відмітити типовий малюнок "мальтійського хреста"



Властивості крохмальної гранули залежать від розташування зв'язків, які зв'язують елементи глюкози один з одним в самій молекулі крохмалю. Молекула крохмалю являє собою
 5 гомополімер з повторюваних елементів ангідроглюкози, зв'язаних альфа-глікозидним зв'язком, причому альдегідна група одного елемента хімічно зв'язана з гідроксильною групою наступного елемента через геміацетальні зв'язки. У більшості крохмалів альфа-1,4-зв'язок переважає, і 1,6-зв'язки є випадковими. 1,4-Зв'язки приводять до молекул нерозгалуженого крохмалю, що називаються амілозою, а 1,6-зв'язки служать як точка розгалуження в молекулах крохмалю з розгалуженим ланцюгом, званих амілопектином (фігура 6). Співвідношення цих двох типів молекул крохмалю встановлюються генетично і є відносно постійними для кожного типу крохмалю. Наприклад, кукурудзяний крохмаль містить 27% лінійного полімеру амілози, картопляний крохмаль містить 20% і тапіоковий крохмаль містить 17%.

Генетики рослин навчилися маніпулювати генетичним контролем в кукурудзі і розробили
 15 комерційні сорти кукурудзи, які містять молекули амілопектину з повністю розгалуженим ланцюгом крохмалю, які називаються воскоподібною кукурудзою. З іншого боку, комерційно вирощують сорт, що містить до 70% нерозгалужених молекул амілози, і його називають кукурудзою з високим вмістом амілози. Нещодавно були анонсовані гібриди з вмістом амілози 82% і більше. Гранули воскоподібного крохмалю желатинізуються подібно нормальному кукурудзяному крохмалю. З іншого боку, кукурудза з високим вмістом амілози не буде желатинізуватися навіть в киплячій воді, і її необхідно варити під тиском або гідратувати обробкою розбавленим гідроксидом натрію. Більш докладне обговорення впливів цих змін в молекулярній структурі представлено нижче.

Притаманні крохмальним гранулам властивості можна змінювати м'якою хімічною обробкою
 25 і/або перетворенням в похідні. Окислення, наприклад, гіпохлоритом натрію знижує температуру желатинізації прямо пропорційно кількості використовуваного хімічного реагенту. Схожі ефекти спостерігають, коли крохмаль перетворюють в похідне за допомогою оксиду етилену або інших реагентів. На протилежність цьому, можна одержувати похідні крохмалю, в яких гранула зовсім не буде желатинізуватися під впливом жорстких умов вологого тепла і тиску.

Гранулярна структура крохмалю, одна з найцікавіших архітектурних форм природи, є
 30 найважливішим елементом пристосовуваності комерційного крохмалю для задоволення потреб для конкретного продукту.

ПРОЦЕС ВОЛОГОГО ПОДРІБНЕННЯ КУКУРУДЗИ

Кукурудзяні зерна мають три основних частини: оболонка насіння або оплодень,
 35 крохмальний ендосперм і ембріон, який звичайно називається зародком (фігура 4). Оплодень є зовнішньою оболонкою або лушпинням зерна, яке служить для захисту насіння. Ендосперм, основний запас енергії, становить приблизно 80% загальної маси зерна. Він являє собою приблизно на 90% крохмаль і на 7% глютенівий білок, а інша його частина складається з

невеликих кількостей олії, мінералів і мікроелементів. Ембріональний зародок містить мініатюрну рослину, що складається з подібної кореню частини і п'яти або шести ембріональних лисків. Крім того, присутні великі кількості високоенергетичної олії для живлення невеликої рослини, коли вона починає рости, разом з багатьма речовинами, необхідними в процесі проростання і раннього розвитку.

Фігура 4

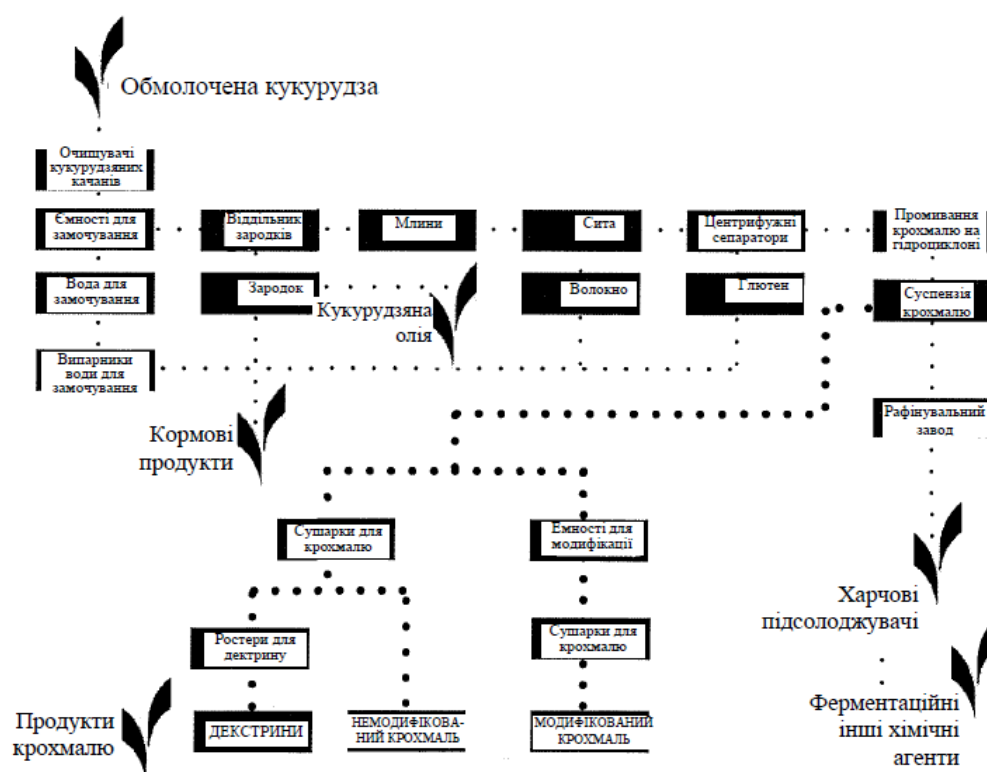
Зерно кукурудзи



Процес вологого подрібнення проілюстрований на фігурі 5, де зерно розділяють на його складові частини, а потім надалі поділяють і рафінують.

Фігура 5

Спосіб вологого подрібнення кукурудзи



Для млинів для вологого подрібнення кукурудзи придбавають обмолочену кукурудзу, яку доставляють на завод на вантажному автомобілі, баржі або в залізничному вагоні. Звичайно придбавають кукурудзу класу #2, виходячи зі стандартів USDA.

Кукурудзу, що надходить, очищують для видалення надмірного матеріалу, такого як фрагменти стрижня кукурудзяного качана, чужорідне насіння, побічний матеріал і дрібні зерна.

Потім її транспортують в силосне сховище, що вміщає аж до 350000 бушелів, до підготовки до відправлення на рафінувальний завод.

Очищена кукурудза транспортується у великих ємностях, званих чанами для замочування. Через чани для замочування циркулює тепла вода (125-130°F (52-54°C)), що містить невеликі кількості розчиненого діоксиду сірки, протягом приблизно 24-48 годин для зм'якшення зерна. Діоксид сірки і вода реагують в процесі замочування з утворенням сірчистої кислоти, яка перешкоджає небажаній ферментації і сприяє розділенню крохмалю і білка. В процесі замочування, з цілого зерна екстрагуються розчинні компоненти. В кінці замочування, вода дренається із зерен і концентрується в багатокорпусних випарниках з утворенням концентрованої води для замочування. Цей багатий білком екстракт можна використовувати як поживні речовини для мікроорганізмів при продукції ферментів, антибіотиків і інших продуктів ферментації. Однак більшу частину води для замочування змішують з волокном і глютенном при продукції інгредієнтів кормів для тварин. Додаткова інформація про кормові продукти, що виробляються на млинах для вологого подрібнення, може бути знайдена в брошурі Corn Wet Milled Feed Products, доступній на web-сайті Corn Refiners Association, www.corn.org.

Далі зм'якшені кукурудзяні зерна пропускають через м'які жорна для зняття лушпиння і звільнення зародка від багатого крохмалем ендосперму. У жорна додають воду і одержують густу суспензію вимочених зерен і суцільних зародків. Оскільки зародок на цій стадії містить 40-50% олії, то він легше, ніж ендосперм і лушпиння. Для виділення зародка використовують відцентрову силу.

Чистий відділений зародок сушать, і неочищену олію видаляють за допомогою механічних пресів і/або екстракції розчинниками. Неочищену олію можна рафінувати з одержанням високоякісного салатної і кулінарної олії або сирого матеріалу для виготовлення маргаринів з кукурудзяної олії. Екстраговане зародкове борошно використовують як корм для тварин. Додаткова інформація про виробництво і застосування кукурудзяної олії може бути знайдена в брошурі "Corn Oil", доступній на web-сайті Corn Refiners Association, www.corn.org.

Потім суміш лушпиння і ендосперму, що залишилася, пропускають через серію процесів перемелювання і просіювання. Великі частинки лушпиння утримуються на ситах і видаляються, а більш дрібні частинки білка і крохмалю проходять. Лушпиння додають в корм для тварин або промивають і подрібнюють для виготовлення очищеного кукурудзяного волокна (висівок).

Далі водну суспензію крохмалю і глютенного білка розділяють центрифугуванням. Оскільки крохмаль і глютен широко відрізняються по плавучій густині, досягають практично повного розділення. Звичайні дії приводять до глютенного потоку, що містить понад 60% білка, в той час як крохмальний потік являє собою більше ніж 99% крохмаль.

Глютен сушать і продають як глютенне борошно (60% білок).

Білу практично чисту крохмальну суспензію далі промивають для видалення невеликих кількостей розчинних речовин. На цій стадії крохмальну суспензію можна далі переробляти з одержанням звичайного (немодифікованого) кукурудзяного крохмалю або перетворити для одержання підсолоджувачів або продуктів ферментації. Різні модифіковані або похідні крохмалі можна одержувати шляхом обробки суспензії промитого крохмалю хімічними реагентами або ферментами. Після обробки продукти виділяють фільтрацією або центрифугуванням і крохмаль сушать.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРОХМАЛЮ

Що таке крохмаль? Крохмаль в немодифікованому стані являє собою високофункціональний вуглевод. Також він є високореакційноздатним вуглеводом, який можна модифікувати фізично, хімічно або ферментативно, щоб він задовольняв конкретні потреби.

Крохмалі має чотири основних фізико-хімічних властивості, які роблять їх корисними в харчових і промислових застосуваннях. Обидва типи крохмальних молекул, амілоза і амілопектин (фігура 6), являють собою полігідроксисполуки і гідратуються при нагріванні у воді, зв'язуючись з окремими молекулами води. По мірі гідратації молекул, вони збільшуються в розмірі, зв'язують більшу кількість присутньої води, згущують водну систему і утворюють клейстер. Перша корисна фізико-хімічна властивість, згущення, надає множині харчових продуктів, таких як пудинги, підливки, соуси і наповнювачі для пирогів, їх бажані фізичні характеристики. Ця властивість також корисна в багатьох промислових застосуваннях крохмалю.

Другою корисною фізико-хімічною властивістю є здатність клейстеру до диспергування і суспендування інших інгредієнтів або частинок. У багатьох продуктах харчування, жири і білки суспендовані і/або емульговані в клейстерах. У покриттях для паперу і в деяких адгезивах, частинки клею суспендовані в густих клейстерах.

Коли клейстерам дають можливість охолотитися, вони загущуються і можуть застигнути в

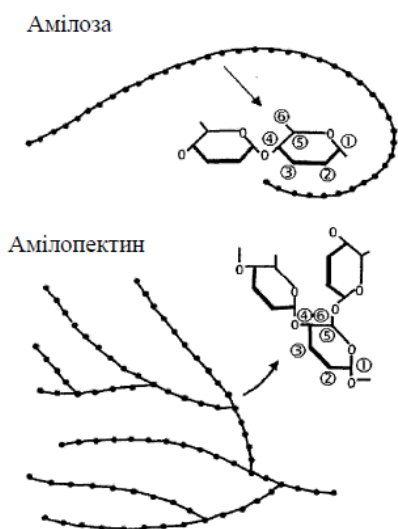
напівтвердий гель. Третя корисна фізико-хімічна властивість, гелеутворення, забезпечує основу, типову для пудингів на основі крохмалю, заправок для салату і деяких типів адгезивів.

Четвертою корисною фізико-хімічною властивістю клейстеру є його здатність утворювати міцні адгезивні плівки при нанесенні на гладкі поверхні і висиханні. Ця властивість використовується в більшості промислових застосувань крохмалю, таких як покриття і проклеювання паперу, шліхтування тканин, виготовлення гофрованого картону і всі застосування адгезивів.

Ці чотири важливі властивості варіюють за мірою від одного джерела крохмалю до іншого. Коли були встановлені структури лінійного і розгалуженого крохмалю і були розроблені способи детекції і кількісного визначення двох типів молекул, їх функціональні властивості були остаточно пояснені.

Фігура 6

Молекули амілози (зверху) і амілопектину (знизу)



Нерозгалужені молекули амілози мають тенденцію до розташування в розчині паралельно одна одній. По мірі охолодження розчину, залишається менша кількість доступної енергії для того, щоб утримувати молекули окремо. Гідроксильні групи на паралельних молекулах амілози виявляють сили притягання і молекули зближуються. Це явище, проілюстроване на фігурі 7, часто називають ретроградацією. Остаточним результатом є гелеподібний клейстер. Орієнтовані області називають міцелами. Крохмалі з високим процентом амілози важко желатинізуються, внаслідок додаткової енергії, необхідної для гідратації і дезінтеграції міцно зв'язаних кристалічних агрегатів амілози. Після желатинізації такі крохмалі утворюють щільні гелі і, при належному приготуванні, дають міцні пружні плівки.

Фігура 7

Утворення міцел в молекулах амілози



На протилежному кінці функціонального спектра знаходяться воскоподібні крохмалі, які

являють собою практично 100% амілопектин. Вони легко желатинізуються і дають практично прозорі в'язкі клейстери, які піддаються повільній ретроградації до маломіцних гелів. Між цими крайнощами знаходиться широкий діапазон природних крохмалів, а також множина модифікацій і похідних крохмалю. Виходячи з відмінностей характеристик природних крохмалів, працюючи з крохмалем хімік, шляхом вибору належного вихідного матеріалу з подальшим застосуванням вибраних способів модифікації і перетворення в похідне, може одержати продукти з широким діапазоном функціональних характеристик.

КОМЕРЦІЙНІ КУКУРУДЗЯНІ КРОХМАЛІ
НЕМОДИФІКОВАНИЙ, ЗВИЧАЙНИЙ, НАТИВНИЙ АБО ЗАГАЛЬНОВІДОМИЙ
КУКУРУДЗЯНИЙ КРОХМАЛЬ

Якщо крохмаль, одержаний способом вологого подрібнення кукурудзи, просто висушити, то він називається звичайним або немодифікованим кукурудзяним крохмалем. Він доступний в різних фізичних формах: кукурудзяні крохмалі можуть продаватися у вигляді дрібних або грубозернистих порошків, у вигляді пластівців, у вигляді зерен, або вони можуть бути агломерованими до більш великих частинок.

У немодифікований крохмаль можуть бути внесені невеликі зміни шляхом корекції рН, м'якої обробки нагріванням або додавання невеликих кількостей хімічних реагентів або ад'ювантів до або після сушіння. Потім такі крохмалі функціонують більш ефективно в конкретних застосуваннях. Наприклад, звичайний крохмаль, призначений для конверсії ферментом, можна доводити до конкретного рН і можна додавати невеликі кількості неорганічних солей, які сприяють дії ферменту. У крохмалях для застосування в продуктах харчування також часто коректують рН.

Немодифікований кукурудзяний крохмаль продається більше, ніж будь-який інший тип. Його використовують при виготовленні гофрованого картону, покритого і проклеєного паперу, картону, адгезивів, заправок для салатів, бражки, банкових консервів, сухих продуктових сумішей (таких як пудинги, кекси, пекарний порошок і т. д.), формувального крохмалю, крохмалю для прання і т. д.

Немодифікований кукурудзяний крохмаль, у вареному стані, має настільки високу здатність до загуснення, що клейстери, що містять більше 4-5% твердих речовин, є дуже густими для маніпулювання. Крім того, такі клейстери при охолодженні утворюють гель дуже швидко. Для багатьох застосувань потрібні клейстери з більш високим вмістом твердих речовин зі зниженою тенденцією до згущення або зі здатністю утворювати більш м'які гелі.

Хімічний склад крохмалю - у високій мірі окислених вуглецевмісних сполук - робить крохмаль чудовим продуктом для застосування як хімічної сировини. Багато які промислові продукти, які на даний час одержують з нафтохімічної сировини, в зростаючій мірі синтезують з крохмальної або целюлозної сировини. Приклади сучасних комерційних продуктів цього типу включають використання кукурудзяного крохмалю при одержанні біодергадовних пластмас.

ГЕНЕТИЧНІ ВАРІАНТИ КУКУРУДЗЯНОГО КРОХМАЛЮ

Багато які застосування вимагають крохмалів, в яких модифіковані властивості, відмінні від в'язкості. Протягом багатьох років, тапіоковий крохмаль був переважним для пудингів, фруктових начинок і певних типів печива. Коли постачання тапіоки скоротилося в ході пізніх 1930-их років, а пізніше стало недоступним, почалися інтенсивні дослідження для розробки генетичного сорту кукурудзи, яка містить крохмаль з властивостями, схожими з тапіоковим крохмалем. Тип кукурудзи, уперше знайденої в Китаї в 1908 році і збереженої як генетична рідкість, був названий воскоподібною кукурудзою внаслідок її воскоподібного зовнішнього вигляду. Крохмаль в цій кукурудзі мав властивості, схожі з крохмалем з тапіоки.

Активна програма по виведенню почалася в 1956-57 роках для розробки комерційного сорту кукурудзи, який зберігав би характеристики воскоподібної кукурудзи. До 1944 року була вирощена достатня кількість воскоподібної кукурудзи, щоб продемонструвати, що її можна переробляти способом вологого подрібнення з одержанням крохмалю, який був задовільним для заміни тапіоки.

Крохмаль воскоподібної кукурудзи, який являє собою по суті 100% амілопектин, дає клейстери, які є завжди прозорими при охолодженні, не застигаючими і, при висиханні у вигляді тонких плівок, дають напівпрозоре розчинне у воді покриття. Воскоподібні крохмалі використовують для згущення широкої множини приготуваних продуктів харчування. Більшість комерційних воскоподібних крохмалів модифіковані поперечним зшиванням і/або перетворенням в похідне для подальшого посилення їх переважних властивостей.

Виведення воскоподібної кукурудзи надихнуло генетиків на пошук мутанта, який може дати крохмаль зі значно більш високим вмістом амілози, ніж в звичайній кукурудзі. Було передбачено, що такий крохмаль повинен бути чудовим плівкоутворювальним матеріалом, і він

може являти собою прядиво. У кінцевому результаті, генетичні дослідження привели до комерційної розробки двох гібридів кукурудзи, один з яких містить приблизно 55%, а інший - приблизно 70% амілози. Нещодавні дослідження привели до розробки крохмалів із вмістом амілози більше 80%. Кінцевою метою є одержання природного гібридного кукурудзяного крохмалю з 100% амілози.

Гранули з високим вмістом амілози мають менші розміри, ніж гранули із звичайної або воскоподібної кукурудзи, і вони часто мають незвичайну форму. Деякі гранули не желатинізуються або втрачають їх подвійне променезаломлення навіть при кип'ятінні протягом тривалого часу. Однак вони желатинізуються в розбавлених розчинах лугів або лужних солей або при нагріванні у воді під тиском при підвищених температурах. Розчини необхідно тримати гарячими, інакше амілоза швидко утворює гель і піддається ретроградації. Крохмалі з високим вмістом амілози використовують для одержання шліхти для тканин і для одержання швидкотвердіючих кондитерських камедей. Крохмалі з високим вмістом амілози виявилися стійкими до перетравлювання у людини (звідси "стійкі крохмалі") і вони можуть бути застосовні в продуктах харчування зі зниженою калорійністю.

За допомогою нових способів зміни генетичного складу кукурудзи на даний час проводять активні дослідницькі програми для одержання крохмалів, які мають характеристики і функціональність похідних крохмалю, розглянуті нижче. На даний час деякі з них є комерційно доступними. Одержані способами генетичної інженерії крохмалі дозволяють технологам використовувати меншу кількість хімічних реагентів при їх одержанні, і домагаються маркування "природний", на доповнення до їх унікальної функціональності і їх внеску в розробку нових продуктів харчування.

МОДИФІКОВАНИЙ КРОХМАЛЬ

Природні крохмалі мають певні властиві їм ознаки для застосування в розробці продуктів харчування, фармацевтичних препаратів і промислових продуктів. Серед інших переваг, вони є легкодоступними, звичайно недорогими і забезпечують просте зручне для споживача позначення, коли вони наведені в панелі інгредієнтів.

Однак поява більш вдосконалених систем переробки зробила очевидним, що природні властивості вихідного крохмалю не можуть задовольнити вибагливі вимоги до переробки в зростаючій мірі складних складів продуктів.

Щоб задовольнити такі потреби виробництва, фахівці з хімії крохмалю розробили модифікований крохмаль. Вказівки і хімічні реагенти, використовувані для виготовлення харчових і промислових модифікованих крохмалів, були ретельно досліджені і протестовані для того, щоб пересвідчитися в безпеці і функціональності. Модифіковані харчові крохмалі є чітко визначеними і регульованими Food and Drug Administration (FDA) США в розділі 1 21 CFR, абзац 172.892, і промислові модифіковані крохмалі охоплюються розділом 1 21 CFR 1, абзац 178.3520.

Кислотно-модифікований кукурудзяний крохмаль

Першим способом, використаним комерційно для зменшення в'язкості клейстерів, був спосіб кислотної модифікації, запатентований Duguea в 1899 році. У цьому способі суспензію крохмаль-вода струшують, при одночасній м'якій обробці розбавленою мінеральною кислотою при температурах, що є підвищеними, але нижче температури желатинізації крохмалю, протягом різних періодів часу. Коли досягають результатів тестів, що демонструють бажану в'язкість, кислоту нейтралізують карбонатом натрію, і крохмаль фільтрують, промивають і сушать. Таким способом одержують серії крохмалів, що дають клейстери зі зниженою в'язкістю.

Основною реакцією, що відбувається в процесі кислотної модифікації, є гідроліз глікозидних зв'язків в молекулах крохмалю. Цей обмежений і контрольований гідроліз приводить до двох важливих слідств. По-перше, оскільки молекула крохмалю є дуже великою, для значного зниження в'язкості потрібна тільки невелика міра розщеплення. По-друге, руйнування зв'язків в гранулі ослаблює структуру гранули. Подібно вихідному крохмалю, всі клейстери з кислотно-модифікованого крохмалю має знижену в'язкість при нагріванні, але мають виражену тенденцію до утворення гелів при охолодженні. Це вказує на те, що кислотна модифікація зменшує довжину ланцюга, але по суті не змінює молекулярну конфігурацію. Коли відбувається переорієнтування фрагментів крохмалю, охолоджені клейстери можуть густнути і загущуються в міцні гелі. Ці так звані кислотно-модифіковані крохмалі або крохмалі рідкого варіння використовують у великих кількостях в шліхтах текстильних основ, особливо для бавовни і сумішей бавовни і полієфіру. Клейстери, нанесені на основну пряжу і висушені, служать як адгезив для зв'язування волокон в основі, забезпечуючи збільшення міцності і стійкості до стирання, необхідні в ткацькому верстаті в ході ткацтва. Кислотно-модифіковані крохмалі з

більш низькою в'язкістю також використовують при застосуванні каландрів і пресів для склеювання в паперовій промисловості для підвищення придатності поверхні паперу для друку і стійкості до стирання. Цю здатність утворювати міцні гелі використовують кондитери при виготовленні жувальних цукерок на основі крохмалю.

5 Окислений кукурудзяний крохмаль

Другим способом зниження в'язкості і зміни властивостей крохмалю є окислення. Хоч можна використовувати такі окислювачі, як хлор, пероксид водню і перманганат калію, окислені крохмалі, одержані на підприємстві по вологому подрібненню кукурудзи, практично виключно одержують з використанням як окислювача гіпохлориту натрію.

10 Як і у випадку кислотної модифікації, водні суспензії крохмалю при постійному струшуванні обробляють розбавленим гіпохлоритом натрію, що містить невеликий надлишок каустичної соди (NaOH). Розчин реагенту повільно додають до суспензії крохмалю в реакторі, який підтримується приблизно при 120°F (54°C). Охолоджувальна вода в кожусі реактора або зовнішніх теплообмінниках видаляє тепло, генероване в ході реакції окислення. Після

15 додавання належної кількості реагенту і проходження достатнього часу для реакції, визначають в'язкість крохмалю. Коли досягають необхідної міри окислення, суспензію крохмалю обробляють відновником, таким як бісульфіт натрію, для видалення надмірного гіпохлориту, доводять до бажаного рН, фільтрують, промивають і сушать. Можна одержувати продукти, модифіковані в широкому діапазоні.

20 Окислений крохмаль зберігає свою вихідну гранулярну структуру і залишається нерозчинним в холодній воді. Він є у високій мірі білим внаслідок відбілюючої дії гіпохлориту натрію. На доповнення до наявності зниженої в'язкості, клейстери з окисленого крохмалю є відносно прозорими і демонструють зменшену тенденцію до загустіння або повертається в зворотний стан при охолодженні. Після висихання, плівки з окисленого крохмалю стають

25 прозорими і пружними. Оскільки у високій мірі окислені крохмалі дають відносно прозорі клейстери при високому вмісті твердих речовин, їх іноді називають камедями.

Обробка крохмалю гіпохлоритом натрію забезпечує випадкове окислення обмеженої кількості гідроксильних груп в карбоксильні або карбонільні групи, з кінцевим руйнуванням сусіднього глікозидного зв'язку. Оскільки окислення протікає в присутності надлишку гідроксиду

30 натрію, карбоксильні групи нейтралізуються з утворенням натрієвої солі. Оскільки натрієва сіль карбоксильної групи є більш об'ємною, ніж вихідна гідроксильна група, передбачається, що тенденція молекул амілози до асоціації і ретроградації в гелі зменшується. Основними застосуваннями для окислених крохмалів є застосування в паперовій промисловості як клею для поверхневого проклеювання, клею в пресі для склеювання і клею в каландрі; в текстильній

35 промисловості як шліхти для основи і як компоненти в адгезивах. Їх використовують в харчових застосуваннях, де є бажаними основи з високим вмістом твердих речовин, низькою в'язкістю і кремоподібною формою, такі як в наповнювачах випічки. Окислені крохмалі мають хороші експлуатаційні якості в рідкому тесті і паніровці внаслідок хорошої адгезії до м'ясних продуктів.

Декстрини

40 Декстрини одержують з крохмалю шляхом сухого нагрівання або запікання немодифікованого крохмалю з кислотним або лужним каталізатором або без нього. У цьому процесі, немодифікований крохмаль, висушений до вологовмісту приблизно 5-7%, звичайно підкисляють дуже невеликими кількостями мінеральної кислоти і поміщають в нагріті струшувальні ємності, які називаються реакторами або ростерами. Температуру підвищують з

45 контрольованою швидкістю, а потім підтримують на рівні максимальної температури протягом різних періодів часу. Одержаний продукт охолоджують, перемішують і іноді витримують. У іншому способі декстринізації використовують псевдозріджений шар, у випадку якого немодифікований крохмаль поміщають в реактор і суспендують або "флюїдизують" в струмені нагрітого повітря. Потім крохмаль підкисляють і, як у випадку загальноприйнятого або

50 "ростерного" процесу, нагрівають в умовах контрольованого часу і температури до одержання бажаного продукту. Внаслідок того, що в таких процесах можливі декілька мір свободи, одержують ряд декстринів з широко варіюючими властивостями.

У процесі декстринізації гранула не руйнується, однак цілісність гранули порушується. Коли декстрини суспендують у воді і нагрівають, гранули набухають, а потім піддаються

55 "відшаровуючій" дії, що розділяє на шари, які в кінцевому результаті вивільняються і диспергуються. Міра зустрічальності цієї поведінки варіює, залежно від міри конверсії декстрину.

Декстрини відрізняються від інших модифікованих крохмалів тим, що вони не тільки мають знижену в'язкість, але також мають суттєву розчинність в холодній воді, знижену тенденцію до

60 утворення гелю і збільшену відновлювальну здатність. Розчини з високим вмістом твердих

частинок деяких з більш високоперетворених декстринів дають клейкі, швидкозатвердіваючі адгезиви, використовувані для одержання всіх типів паперових продуктів (пакетів, ламінатів, паперових коробок, паперових футлярів і конвертів).

Існує декілька теорій, які стосуються того, що відбувається в процесі декстринізації. Цей процес знижує міцність хімічних зв'язків, які надають крохмальній гранулі її цілісність, і здійснює універсальне розщеплення молекул, яке як знижує розмір молекули, так і змінює конфігурацію молекули. Вважають, що у випадках, коли присутні кислоти, відбувається просте гідролітичне розщеплення. Комбінація гідролізу, перестроювання і утворення нових глікозидних зв'язків, ймовірно, пояснює змінену в'язкість клейстеру і характеристики застигання.

Існує три основних типи декстринів: білі, жовті і британська камедь. Залежно від включених умов переробки, може існувати множина підтипів.

Білі декстрини

Перший тип, білі декстрини, має білий колір, схожий з вихідним кукурудзяним крохмалем, але має знижену в'язкість і розчинність в холодній воді в діапазоні від 5 до більше 90%. Білі декстрини утворюють клейстери світлого кольору, які загущуються до м'яких, але, безсумнівно, гелів. Продукти з більш низькою розчинністю дають клейстери, схожі з більшістю кислотномодифікованих крохмалі рідкого варіння. Для одержання дуже м'яких гелів можна використовувати більш високорозчинні білі декстрини (40-90%) в значно більш високих концентраціях.

Жовті декстрини

Жовті або канаркові декстрини являють собою другий тип. При використанні меншої кількості кислоти, більш високих температур і більш тривалого часу, можна одержувати декстрини з високою розчинністю у воді і характерним жовтим кольором. Жовті декстрини використовують для одержання клейстерів з високим вмістом твердих речовин (40-60%), які є дуже клейкими і, при нанесенні тонкими плівками, швидко висихають. Вони являють собою чудові адгезиви, особливо для паперових продуктів.

Британська камедь

Британську камедь, третій тип, одержують додаванням невеликої кількості кислоти або без додавання кислоти до дуже сухого крохмалю, і потім запіканням протягом тривалого періоду часу при повільно зростаючій температурі. Вони мають колір від жовтувато-коричневого до ясно-коричневого і мають виразний карамельний запах. Вони дають ряд продуктів, що варіюють від низької до високої розчинності. Клейстери, одержувані з цих декстринів, варіюють від практично твердих гелів до дуже м'яких гелів і в'язких рідин.

Циклодекстрини

Незважаючи на схожу з декстринами назву, циклодекстрини одержують абсолютно іншими способами, і вони мають інші застосування. Циклодекстрини одержують обробкою крохмалю ферментом глюкозилтрансферазою. Одержаний розчинний у воді продукт приймає форму порожнистого конуса, з внутрішньою порожниною змінного розміру, залежно від способу одержання. Унікальною властивістю внутрішньої частини конуса є її гідрофобний характер, що дозволяє застосування циклодекстринів для інкапсулювання широкої множини сполук.

Застосування циклодекстринів включають інкапсулювання для контрольованого вивільнення смакової добавки, маскуванню запахів і смаків, стабілізації емульсії, збільшення піноутворювальної здатності і регулювання або маскуванню кольору. Ці властивості знаходять зростаючі застосування на хімічному, фармацевтичному і продовольчому ринках.

Похідні крохмалю

Оскільки молекула крохмалю містить множину первинних і вторинних гідроксильних груп, її можна модифікувати шляхом хімічного перетворення в похідне.

На відміну від модифікацій, розглянутих до цього часу, перетворення в похідне може зменшувати в'язкість вихідного крохмалю або не зменшувати її. Перетворення в похідне використовують для надання похідному властивостей, відмінних від властивостей вихідного крохмалю. Це дозволяє похідному більш ефективно задовольняти вимоги конкретних кінцевих застосувань. У технічній літературі і патентах описана незліченна кількість похідних крохмалю, але тільки обмежену їх кількість виготовляють і застосовують комерційно.

Перетворення крохмалю в похідне відрізняється від більшості хімічних модифікацій полімерів тим, що змін властивостей досягають шляхом дуже невеликих змін самої молекули. Насправді, всі комерційні похідні одержують в таких м'яких умовах (звичайно у водних суспензіях), що крохмальні гранули зберігають свою цілісність. Це дозволяє маніпуляцію з продуктами при переробці і застосуванні, значною мірою схожу із звичайними крохмалю, розглянутими вище.

Похідні крохмалю звичайно одержують додаванням бажаного реагенту до струшуваної

суспензії кукурудзяного крохмалю у воді. При корекції рН суспензії лугом, а іноді каталізатором, м'які реакції протікають на нежелатинізованому крохмалі при тільки незначно підвищених температурах. Після достатнього часу реакції, похідні виділяють фільтрацією або центрифугуванням, промивають водою, сушать і упаковують.

5 Комерційно одержують два основних типи похідних:

Попереочнозшиті/інгібовані

10 Попереочнозшиті крохмалі, іноді звані інгібованими крохмаллями, одержують, щоб подолати чутливість крохмальних золів до умов зсуву і переробки. Цього досягають шляхом обробки крохмалю в гранулярному стані слідовими кількостями біфункціональних агентів, здатних реагувати з гідроксильними групами на двох різних молекулах в гранулі.

Як попереочнозшивальні агенти можна використовувати реагенти, такі як оксихлорид фосфору або триметафосфат натрію. Дуже невеликі кількості цих агентів можуть надавати виражений ефект на поведінку клейстеру. Міра попереочного зшивання контролює швидкість, при якій крохмаль набухає при варінні, і міру цього набухання. Поперечне зшивання знижує 15 чутливість крохмальних золів до температури, струшування і кислот, підвищуючи стійкість до зниження в'язкості.

Стабілізація

20 Крохмаль стабілізують проти гелеутворення з використанням багатофункціональних реагентів. Ці реагенти реагують з гідроксильними групами на крохмалі, вносячи групи замісників, які перешкоджають внутрішньомолекулярній асоціації між молекулами крохмалю. Певні реагенти також можуть вносити в крохмаль певну функціональність, наприклад підвищення їх здатності до змішування з водою або в'язкості або надання молекулі крохмалю позитивного заряду.

25 Гідроксіетилкрохмалі - Для одержання гідроксіетилкрохмалю, суспензію крохмалю доводять до лужного рН і додають сіль для пригнічення тенденції крохмалю до желатинізації. До струшуваної суспензії повільно додають різні кількості оксиду етилену і дозволяють їм реагувати протягом належного періоду часу. Більшість гідроксіетилкрохмалів також піддають кислотній модифікації для зниження їх в'язкості. Гідроксіетильований крохмаль виділяють фільтрацією, промивають і сушать. Внесення гідроксіетильованих груп зменшує температуру желатинізації крохмалю і приводить до прозорих стабільних клейстерів. Гідроксіетилкрохмалі 30 широко використовують при проклеюванні поверхні і покриванні паперу.

Катіонні крохмалі - Реакція кукурудзяного крохмалю з третинними або четвертинними амінами дає четвертинні амонійні або аміноалкільні крохмалі. При диспергуванні, ці крохмалі демонструють позитивно заряджені частинки, які швидко адсорбуються на негативно заряджені 35 волокна целюлози при виготовленні паперу. Використовується менша кількість крохмалю; однак, більш важливо, практично весь катіонний крохмаль в розчині адсорбується папером, залишаючи дуже невелику його кількість в вихідному потоці, що іде до системи видалення відходів. Це значною мірою знижує навантаження, пов'язане з біологічною потребою в кисні (BOD). Крім того, катіонний крохмаль забезпечує утримання фільтрів і пігментів в аркуші при зменшенні втрати волокон високосортного паперу. Додатково утримане волокно і здатність 40 крохмалю зв'язувати волокна целюлози разом дають значне збільшення внутрішньої міцності аркуша. Ця незалежна характеристика катіонних крохмалів робить їх корисними також як клеї для проклеювання поверхні і як адгезив в пігментованих покриттях. При зростаючому застосуванні вторинної паперової сировини при виготовленні паперу, для забезпечення властивостей міцності і утримання волокна, необхідні катіонні крохмалі, оброблені в більш 45 високій мірі. Для паперу для комп'ютерного друку потрібні крохмалі з більш високою катіонною обробкою для одержання властивостей, необхідних для належного функціонування.

Ацетати крохмалю - Кукурудзяний крохмаль можна ацетилувати оцтовим ангідридом або вінілацетатом в ретельно контрольованих умовах рН, температури і часу. Після реакції 50 крохмаль виділяють фільтрацією, промивають і сушать. Для запобігання ретроградації клейстеру вносять достатню кількість ацетильованих груп. Ацетильовані крохмалі використовують в шліхті основної пряжі, що приводить до міцних, але гнучких волокон. Зниження тенденції до загустіння робить ацетати крохмалю легко перекачуваними і застосовуваними в шліхтувальному пристрої.

55 Ацетати крохмалю також використовують як харчові крохмалі. Наприклад, крохмаль воскоподібної кукурудзи можна піддавати поперечному зшиванню оксихлоридом фосфору, а потім ацетилувати оцтовим ангідридом або вінілацетатом з одержанням чудового загусника, текстуризатора або стабілізатора, використовуваного для приготування широкої множини продуктів.

60 Сукцинати крохмалю - Застосування янтарного ангідриду замість оцтового ангідриду дає

сукцинати крохмалю, які також використовують як загусники для продуктів харчування. Також одержують 1-октенілянтарний складний ефір, і він має афінність відносно жирів і олій, яка перевищує афінність інших похідних. Ці крохмалі діють як емульгатори в таких продуктах, як заправки для салату, смакові добавки і напої.

5 Фосфати крохмалю - Крохмаль можна етерифікувати моноортофосфатом натрію або триполіфосфатом натрію з одержанням фосфатів крохмалю, які утворюють гелі, що є більш стабільними, ніж гелі, утворювані з вихідного крохмалю. Фосфатовані крохмалі використовують, головним чином, при приготуванні продуктів харчування.

10 Гідроксипропілкрохмалі - Пропіленоксид, що додається до лужної суспензії крохмалю, взаємодіє з крохмалем з утворенням гідроксипропільних похідних. Коли вони одержані згідно з 21 CFR 172.892, гідроксипропілкрохмалі використовують в продуктах харчування, де необхідна стабільність при низькій температурі або заморожуванні. Гідроксіетилкрохмалі можна використовувати тільки в упаковках продуктів і в промислових застосуваннях.

15 Інші похідні крохмалю - Крохмаль можна перетворити в простий ефір обробкою акролеїном. Потім такі прості ефіри можна перетворити в складні ефіри або оцтовим, або янтарним ангідридом. Крохмалі також перетворюють в складні ефіри оксихлоридом фосфору, а потім перетворюють в прості ефіри оксидом пропілену.

Попередньо желатинізовані крохмалі

20 Суспензії більшості крохмалів і похідних крохмалю можна желатинізувати і сушити з одержанням широкої множини попередньо желатинізованих крохмалів. Звичайно це здійснюють в однобарабанній сушарці з валиками для нанесення. Суспензію крохмалю нагрівають для його желатинізації, негайно сушать і розтирають згідно з необхідною грануляцією. Ці продукти можна диспергувати в холодній воді при струшуванні з одержанням клейстерів, порівнянних з клейстерами, одержуваними при варінні сирого крохмалю.

25 Попередньо желатинізовані крохмалі дають можливість приготування багатьох унікальних харчових і промислових продуктів, які не вимагають нагрівання для приготування. Прикладами цих типів продуктів є "моментальні" адгезиви і "моментальні" пудинги на основі крохмалю. Нові типи розчинних в холодній воді (CWS) крохмалів одержують з використанням водної/спиртової реакції, яка приводить до набухання гранул і збереження їх структури без руйнування. Такі

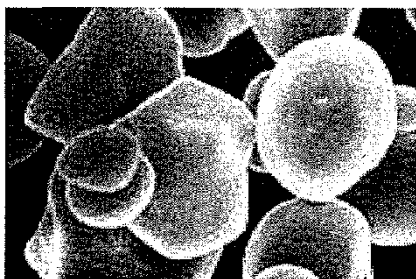
30 крохмалі приводять до більш легких в застосуванні більш м'яких згущених продуктів. Більш новими використовуваними механічними процесами є розпилювальне сушіння і екструдкування. Часто ці способи включають застосування декількох обробок.

Відбілені крохмалі

35 Навіть, незважаючи на те, що крохмалі є досить білими, певні застосування вимагають крохмалів, які є абсолютно білими. Такі продукти виготовляють з крохмалів шляхом обробки їх невеликими кількостями таких засобів, як пероксид водню, пероцтова кислота, персульфат амонію, перманганат калію, хлорит натрію або гіпохлорит натрію. Умови застосування передбачають відбілювання, яке не викликає якої-небудь хімічної зміни крохмалю, що піддається детекції. Відбілений крохмаль виділяють на безперервних фільтрах або

40 центрифугах, промивають великими кількостями води для видалення слідів неорганічних солей, утворених з відбілювача, сушать і упаковують. Відбілені крохмалі мають функціональні властивості, схожі з вихідним крохмалем, але гірші властивості в мікробіологічній популяції внаслідок використовуваних відбілювачів. Їх застосовують для виготовлення пілюль і пудри для тіла.

45 Кукурудзяний крохмаль, сфотографований при 3000X



СТАТУС КРОХМАЛЮ ЗГІДНО З ФЕДЕРАЛЬНИМИ НОРМАМИ

The Food and Drug Administration запропонувала затвердити статус "загально визнаний як безпечний" (GRAS) харчових немодифікованих або звичайних крохмалів, а також попередньо желатинізованих крохмалів. Крім того, ті ж правила передбачають затвердження статусу GRAS немодифікованих крохмалів з відмінним вмістом амілози/амілопектину, таких як крохмалі з високим вмістом амілози і крохмалі воскоподібної кукурудзи. Ці пропозиції знаходяться в 50 FR

12821-12825. Кукурудзяні крохмалі затверджені як GRAS для застосування в контактуючих з продуктами харчування поверхнях в 21CFR 182.70 і 182.90. Декстрини також були затверджені Food and Drug Administration як GRAS. Правила, що охоплюють декстрини, можуть бути знайдені в 21 CFR 184.1277.

5 Два конкретних правила, проголошених FDA, охоплюють відбілені, модифіковані і перетворені в похідні крохмалі, схвалені для застосування в продуктах харчування і в упаковках для продуктів харчування. У цих правилах вказана схвалена обробка, набір обмежень для кількості модифікуючого агента, використовуюваного для одержання продукту, і/або кількість, внесена в крохмаль. Також в них вказані назви, які необхідно застосовувати для модифікованого крохмалю в списках інгредієнтів. У списках інгредієнтів на ярлику готового продукту харчування, назва є наступною: "харчовий крохмаль-модифікований". Ці два правила є наступними: Харчовий крохмаль-модифікований - 21 CFR 172.892; і промисловий крохмаль-модифікований - 21 CFR 178.3520.

15 Для харчового крохмалю-модифікованого, ці правила охоплюють кислотно-модифіковані, окислені, перетворені в складний ефір і перетворений в простий ефір крохмалі і крохмалі, оброблені різними комбінаціями цих обробок.

Для промислового крохмалю-модифікованого, ці правила охоплюють крохмалі, оброблені схожими способами, а також опромінені крохмалі і крохмалі, оброблені певними поверхнево-активними засобами. У правилах для промислового крохмалю-модифікованого вказане застосування цих продуктів як компонента виробів для упаковки, переробки і зберігання продуктів харчування.

На доповнення до регулюючих заходів Food and Drug Administration, різні групи, такі як Food-Chemicals Codex, U.S. Pharmacopeia і the National Formulary випустили керівництво і специфікації для крохмалів, модифікованих крохмалів і декстринів, призначених для конкретних застосувань.

25 ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ КРОХМАЛІВ

Сухі крохмалі допустимі в багатшарових паперових пакетах і для транспортування в залізничних вагонах або автомобілях для безтарних перевезень. Можна використовувати інші контейнери, такі як паперові барабани, металеві і гумові контейнери різних розмірів і ящики з гофрованого картону, однак вони вимагають певних угод між споживачем і постачальником. Об'ємні пакети аж до 2000 фунтів (907 кг) можуть бути придатні для промислових споживачів, в той час як пакети менших розмірів (25 і 50 фунтів (11-22 кг)) доступні для роздрібних споживачів. Безтарні системи варіюють по розміру від систем з місткістю декілька тисяч фунтів до систем з місткістю, що становить декілька об'ємних рейкових саморозвантажуваних вагонів крохмалю одноразово.

35 Оскільки крохмаль являє собою тонкоподрібнений органічний матеріал, умови його утримання, які створюють пил, можуть підвищити ризик займання. Заходи по запобіганню займанню включають використання металів, що не дають іскру, вибухобезпечний електричних моторів і усунення іскр, полум'я і гарячих поверхонь з областей утримання крохмалю. Потрібна відповідність правилам OSHA, EPA і місцевими правилами безпеки і здоров'я.

40 Крохмаль зі станції для сухого насипного зберігання можна транспортувати в точки застосування по всьому підприємству за допомогою належним чином сконструйованих повітряних, вакуумних і механічних систем. Сухі крохмалі також можна суспендувати у воді і перекачувати в точку застосування. Оскільки крохмаль швидко осідає з води, для підтримання суспензії потрібне постійне струшування або рециркуляція. Необхідна належна конструкція систем для зберігання як сухого, так і змоченого крохмалю. При конструюванні таких систем виробники крохмалю забезпечуються інженерним сприянням.

45 Крохмаль є високостабільним і його можна зберігати протягом тривалих періодів часу, якщо підтримувати його сухий стан. Однак подібно багатьом іншим органічним матеріалам, він руйнується і розкладається, якщо дозволити йому намокнути. Оскільки крохмалі є, в деякій мірі, гігроскопічними, вони варіюють по вологовмісту, залежно від вологості атмосфери, в якій їх зберігають. При зберіганні потрібно уникати областей, де зберігаються ароматичні продукти, оскільки крохмалі можуть швидко поглинати запахи.

50 СПОСОБИ ВАРІННЯ КРОХМАЛЮ

55 Для більшості застосувань крохмалів необхідно, щоб вони були суспендовані у воді, а потім нагріті до температури, вище температури желатинізації. В'язкість одержаного клейстеру залежить від багатьох змінних, таких як тип крохмалю, концентрація твердих речовин, pH, рівень перемішування в процесі варіння, швидкість нагрівання, максимальна температура, що досягається, час витримання при цій температурі і присутність інших інгредієнтів в суспензії.

60 Як вказано раніше, температура желатинізації варіює залежно від типу крохмалю,

вибраного для застосування. Крім того, спостережувана температура желатинізації конкретного крохмалю може варіювати, залежно від фізичних умов, заданих системі. Як показано на фігурі 8, якщо крохмаль в умовах конкретної концентрації, рН і перемішування нагрівають на водяній бані, підтримуваній при 90°C, спостережувана температура желатинізації і кінцева в'язкість не є такими ж, як у випадку бані, підтримуваної при 95°C. Варений крохмаль при 90°C досягає своєї максимальної в'язкості приблизно за 18 хвилин, а потім вона залишається відносно постійною. Варений крохмаль при 95°C, з іншого боку, досягає свого максимуму всього за 9 хвилин, але потім його в'язкість поступово знижується. Гранули, піддані більш швидкому підвищенню температури, досягають їх максимального розширення, а потім починають розриватися, що приводить до зниження в'язкості. Небажане руйнування крохмалю може бути зменшене або відвернене з використанням низького рівня поперечного зшивання.

Фігура 8

Вплив температури на желатинізацію



Вплив струшування на желатинізацію і руйнування кукурудзяного крохмалю показаний на фігурі 9. В цьому експерименті 5% суспензію крохмалю при кімнатній температурі поміщали на водяну баню, підтримувану при 90°C, і струшували при двох різних швидкостях. Суцільна лінія показує, що клейстер, струшуваний при 100 об./хв., вимагав приблизно 18 хвилин для досягнення його максимальної в'язкості, а потім вона залишалася постійною протягом подальших трьох хвилин. Навпаки, суспензія, перемішувана при 200 об./хв., досягала максимальної в'язкості через 6 хвилин, з подальшим швидким зниженням в'язкості, а потім продовженням, але значно повільніше, зниженням в'язкості. У вареному крохмалі при 200 об./хв. поліпшене перенесення тепла приводило до підвищення температури з більшою швидкістю і до більш швидкої желатинізації гранул. Однак механічний вплив пристрою для струшування при 200 об./хв. руйнував набухлі гранули, що приводило до різкого зниження в'язкості. Продовження струшування приводило тільки до невеликого зниження в'язкості після механічного руйнування гранул. Поперечне зв'язування зменшує зниження в'язкості внаслідок зсувної деформації гранул при використанні пристроїв для струшування, насосів і гомогенізаторів.

Фігура 9

Вплив струшування на желатинізацію

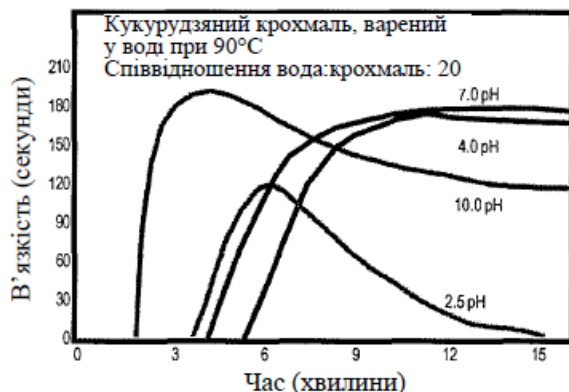


Вплив рН на желатинізацію і руйнування кукурудзяного крохмалю продемонстрований на фігурі 10. Еталонний зразок при рН 4,0 дає типову криву для нормального кукурудзяного крохмалю. Збільшення рН до 7,0 приводило до більш швидкої желатинізації, але давало порівнянну в'язкість у вареному клейстері. Збільшення рН від 4,0 до 7,0 підвищувало здатність крохмальної гранули до гідратації і желатинізації, але не забезпечувало достатньої лужності для одержання прийнятного зниження в'язкості після желатинізації. Однак, коли рН підвищували до 10,0 лугом, желатинізація відбувалася за значно більш короткий час внаслідок підвищеної швидкості гідратації молекул крохмалю. Більш висока лужність також приводила до руйнування деяких з набухлих гранул, що приводило до зниження в'язкості. Хоч це і не показано на фігурі 10, якщо крохмаль був диспергований в 2% розчині гідроксиду натрію, він міг желатинізуватися без якого-небудь доданого тепла до відносно стабільного, але менш в'язкого клейстеру, ніж клейстер, одержуваний нагріванням при рН 10,0.

Остання крива на фігурі 10 демонструє в'язку поведінку крохмальної суспензії, доведеної до рН 2,5. Желатинізація починалася значною мірою подібно суспензії при рН 7,0, але клейстер досягав більш низької максимальної в'язкості, а потім піддавався швидкому і продовжуваному зниженню в'язкості. При рН 2,5 і при температурах, що досягають 80°C, молекули крохмалю, ймовірно, піддаються глікозидному розщепленню з ослабленням всієї гранулярної структури, яка в кінцевому результаті розпадається з утворенням диспергованих у воді фрагментів з більш низькою молекулярною масою. Також можуть спостерігатися ефекти інших матеріалів в розчині на швидкість желатинізації крохмалю і характеристики одержаних клейстерів. Наприклад, при варінні в 10% розчинах сахарози, крохмалі желатинізуються менш швидко і утворюють в'язкі клейстери, оскільки сахароза зв'язує воду, так що менша її кількість є доступною для желатинізації гранул. Коли присутній діастатичний фермент альфа-амілаза, відбувається значне зниження в'язкості. Якщо присутня бета-амілаза, в'язкість знижується, і аж до 60% крохмалю може перетворитися в мальтозу. Якщо присутня глюкоамілаза, крохмаль може перетворитися в глюкозу більше ніж на 95%.

Фігура 10

Вплив рН на желатинізацію



Інший спосіб одержання клейстерів включає варіння при постійному тиску, часто зване струминним варінням. У цьому процесі крохмальну суспензію змішують з парою, а потім ін'єктують в ємність під тиском, де вона міститься протягом дуже короткого періоду часу при температурах понад 100°C і під тиском вище атмосферного. Тиск на клейстер швидко знижують до атмосферного тиску, досягаючи випарного охолодження і концентрування. Якщо бажано, можна проводити деяку модифікацію крохмалю шляхом додавання невеликих кількостей конкретних хімічних реагентів в крохмальну суспензію перед ін'єкцією у варильний пристрій. Це дозволяє користувачу змінювати властивості клейстеру в безперервному процесі, щоб він задовольняв вимоги конкретного застосування, але це означає, що споживач повинен брати на себе відповідальність за контроль міри проведеної модифікації.

Оскільки властивості крохмалю також можна змінювати шляхом перетворення в похідне і модифікації, можна одержати практично необмежену кількість варіантів. Ця універсальність зробила можливою розробку крохмальних продуктів різної спеціалізації, призначених для конкретних сфер застосування. Неможливо обговорити множину комерційно доступних продуктів в цьому короткому обговоренні. Конкретні застосування для харчових і промислових крохмалів і декстринів включені в кінці цієї брошури. Будь-якому читачу, бажаному допомогти стосовно вказаних продуктів, радимо зв'язатися з окремими компаніями-учасниками Corn Refiners Association. Вони будуть раді запропонувати допомогу у виборі правильного продукту і в рекомендації належних способів застосування.

ОБРОБКА ВАРЕНОГО КРОХМАЛЮ

Варені крохмалі можна використовувати в гарячому стані, при кімнатній температурі або охолодженими. Для одержання бажаних результатів, до гарячого клейстеру необхідно застосовувати належні умови зміни температури. Умови часто призначаються для конкретного застосування, однак існують деякі загальні рекомендації:

1. Якщо підтримувати температуру, близьку до температури кипіння, в гарячих клейстерах продовжує знижуватися в'язкість. Їх потрібно охолоджувати до температури, при якій їх належить застосовувати відразу після варіння.

2. В'язкість клейстерів знижується прямо пропорційно силі перемішування. Якщо в'язкість необхідно підтримувати, після варіння потрібно застосовувати обережне, але ретельне перемішування.

3. По мірі охолодження в'язкість клейстерів збільшується. Рівень перемішування, застосований в процесі охолодження, впливає на фізичні характеристики охолодженого клейстеру. Постійне перемішування в процесі охолодження приводить до клейстеру з більш гладкої текстурою і з меншою тенденцією до утворення гелю, ніж у клейстерів, які не перемішували. Навпаки, максимальне гелеутворення вимагає, щоб в процесі охолодження струшування не застосовували.

4. Недоварені клейстери дають гелі, які вивільняють воду при стоянні. Це часто називають "просоченням", хоч більш правильним терміном є синерезис. Вибір належного крохмального продукту, ретельне варіння і належне охолодження запобігають синерезису.

5. Розбавлені клейстери, зокрема клейстери з немодифікованих і кислотно-модифікованих крохмалів, можуть давати виразне помутніння. Це помутніння є результатом ретроградації полімеру амілози в крохмалі. Ретроградація являє собою процес орієнтування молекул і

дегідратації, який приводять до великих, слабо зв'язаних молекулярних агрегатів. З урахуванням достатнього часу і відсутності перемішування, ці агрегати можуть преципітувати (осідати). Помутніння і преципітацію можна попередити шляхом підтримання клейстерів при температурі приблизно 170°F (77°C) при обережному постійному перемішуванні. Окислені крохмалі, певним чином перетворені в похідні крохмалі і більшість декстринізованих крохмалів мають знижену тенденцію до ретроградації. Воскоподібні крохмалі не виявляють цього явища ретроградації у вираженій мірі.

6. Внаслідок легкої доступності цукрів, клейстери є чудовими середовищами для росту багатьох мікроорганізмів повітря. При зберіганні при кімнатній температурі або близькій до неї протягом більше ніж 24 години, для запобігання ферментації, зниженню в'язкості і можливого пошкодженню, необхідно додавати консерванти.

ФЕРМЕНТАТИВНА КОНВЕРСІЯ КРОХМАЛЮ

Клейстери всіх типів чутливі до гідролізу амілолітичними ферментами, що приводять до більш коротких довжин ланцюгів полімерів і значно зниженої в'язкості. Ферментативний гідроліз широко використовують, зокрема, в текстильній і паперовій промисловості і при приготуванні кукурудзяних сиропів і декстрази.

Нитки бавовняної основи звичайно піддають шліхтуванню за допомогою крохмалів, щоб надати їм міцність для належного ткацтва. Однак крохмаль необхідно видаляти з витканої тканини перед її фарбуванням. Для цієї мети використовують діастатичний фермент (альфа-амілазу), який швидко гідролізує крохмаль до коротких розчинних у воді фрагментів. Фермент наносять на мокру тканину, дозволяють їй вилежуватися протягом належного періоду часу для забезпечення дії ферменту на крохмаль, а потім солюбілізовані гідролізати змивають з тканини теплою водою.

Виробники паперу використовують великі кількості крохмалю, який піддають ферментативній конверсії на паперовому заводі. Спосіб ферментативної конверсії дозволяє виробнику паперу замінити модифіковані або перетворені в похідне крохмалі немодифікованим крохмалем для деяких застосувань. Також це дозволяє виробнику паперу спеціально перетворювати крохмаль до в'язкості, необхідної для конкретних застосувань. На конкретному паперовому або текстильному заводі, сипкий крохмаль автоматично подають в перероблювальне обладнання, де він суспендується у воді в належній концентрації (35-40% крохмальні суспензії для конверсії при високому вмісті твердих речовин). Потім крохмальну суспензію доводять до бажаного pH, додають альфа-амілазу і запускають запрограмований цикл нагрівання. У конкретному циклі конверсії, застосовується пара в закритій, поміщеній в кожух, перемішувальній ємності, який нагріває крохмальну суспензію до 80°C протягом 15 хвилин. Це приводить до набухання крохмалю і ініціює швидку конверсію ферментом. Конверсію проводять при 80°C протягом 45 хвилин, а потім температуру підвищують приблизно до 105°C протягом 15 хвилин. Підвищену температуру підтримують протягом 30 хвилин для інактивації ферменту і ретельного диспергування крохмалю.

Після завершення періоду витримування при 105°C, крохмаль охолоджують до температури, при якій його будуть використовувати в одному з декількох засобів. Якщо він призначений для застосування як клей для поверхневого проклеювання або для застосування на пресі для склеювання в пристрої для виготовлення паперу, він з великою імовірністю буде швидко охолоджуватися при розведенні холодною водою. Одночасно з розбавлюючою водою можуть бути додані пігменти або інші хімічні добавки.

Якщо продукт конверсії призначений для застосування у виготовленні пігментованого покриття для паперу, його охолоджують додаванням в "глинисту масу", яка являє собою суміш з високим вмістом твердих частинок глини або інших пігментів з диспергуючими засобами, барвниками або іншими хімічними добавками. Оскільки покривання паперу проводять при дуже високих швидкостях, реологічні властивості суміші крохмаль-глина-хімічні реагенти (покривний кольоровий матеріал) необхідно ретельно контролювати.

Первинного контролю кінцевої в'язкості конвертованого ферментом крохмалю досягають шляхом варіювання кількості використовуваного ферменту, однак також на характеристики обробленого крохмалю впливає зміна фізичних умов, заданих системі. Часто використовують послідовні системи, однак також комерційно використовують безперервні системи.

Як правило, крохмалі, використовувані для конвертування ферментом, є немодифікованими і спеціально приготованими для цього застосування. Їх часто піддають корекції pH і буферуванню; в суспензію перед сушінням включають невеликі кількості різних ад'ювантів і можна використовувати спеціальні способи сушіння.

Основне застосування для перетвореного ферментом крохмалю здійснюється належним чином на заводі для вологого подрібнення, де кожний рік мільярди фунтів крохмалю

переробляють в харчові вуглеводні підсолоджувачі. У цих процесах використовують альфа-амілазу, бета-амілазу, глюкоамілазу, розщеплюючі розгалужену структуру ферменти і ізомерази. Вони розглянуті в брошурі під назвою Nutritive Sweeteners from Corn, доступній на web-сайті Corn Refiners Association, www.corn.org.

- 5 На даний час обробку ферментом часто застосовують для одержання крохмалю для подальших стадій перетворення в похідне і переробки, які приводять до утворення продуктів з унікальними фізичними і функціональними властивостями.

АНАЛІТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КРОХМАЛЮ

- 10 Хімічна література містить описи численних способів визначення хімічних і фізичних властивостей крохмалю.

Corn Refiners Association, через її Technical Affairs Committee, витратила багато років на розробку і стандартизацію аналітичних способів для крохмалю і утворених з крохмалю продуктів, які є практичними і ефективними. На даний час комітет активно продовжує свою роботу по стандартизації аналітичних способів.

- 15 Як результат великої роботи, Corn Refiners Association публікує ці аналітичні способи і робить їх доступними для суспільства. Ці способи опубліковані в Analytical Methods of the Member Companies, доступній на web-сайті асоціації, www.corn.org.

Шляхом взаємодії з асоціацією Official Analytical Chemists, багато які з цих способів також доступні через довідкові публікації організації.

- 20 Асоціація фахівців з рафінування кукурудзи опублікувала множину аналітичних способів, використовуваних для немодифікованих і модифікованих крохмалів і декстринів, підсолоджувачів і побічних продуктів кукурудзи.

ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ПРОМИСЛОВОСТІ ПО РАФІНУВАННЮ КУКУРУДЗИ

	Немодифікований крохмаль	Модифікований крохмаль	Декстрини
АЛКОГОЛЬНІ НАПОЇ, ПИВОВАРІННЯ			
Пиво, алкогольні напої		⊗	
БЕЗАЛКОГОЛЬНІ НАПОЇ			
Газовані		⊗	
Протеїнові напої			⊗
Фруктові напої і соки		⊗	⊗
Порошкові суміші	⊗	⊗	⊗
ВИПІЧКА, ЗАКУСКИ			
Пекарні порошки	⊗	⊗	
Батончики, поживні і для закуски		⊗	
Печиво	⊗	⊗	⊗
Хліб і рулети	⊗	⊗	⊗
Торти	⊗	⊗	⊗
Булочки	⊗	⊗	⊗
Крекери	⊗	⊗	⊗
Пончики	⊗	⊗	⊗
Екстракти і смакові добавки		⊗	⊗
Харчові барвники			⊗
Цукрова присипка, глазур, желе	⊗	⊗	⊗
Пироги	⊗	⊗	⊗
Картопляні чіпси		⊗	⊗
Цукровий порошок	⊗	⊗	
Кренделі	⊗	⊗	⊗
Спеції			⊗
Дріжджі	⊗		

	Немодифікований крохмаль	Модифікований крохмаль	Декстрини
КОНСЕРВОВАНІ ФРУКТИ І ОВОЧІ			
Фрукти і ягоди	⊗	⊗	
Фруктові начинки	⊗	⊗	
Супи	⊗	⊗	⊗
Томатні соуси	⊗	⊗	⊗
Овочі	⊗	⊗	
КРУПИ			
Крупи	⊗	⊗	⊗
Батончики з зернових	⊗	⊗	⊗
ПРИПРАВИ			
Кетчуп	⊗	⊗	
Приправи	⊗	⊗	⊗
Майонез	⊗	⊗	
Гірчиця	⊗	⊗	
Східні соуси	⊗	⊗	⊗
Маринади, мариновані продукти		⊗	
Гострі приправи		⊗	
Заправки для салату	⊗	⊗	⊗
Суміші соусів	⊗	⊗	⊗
Оцет	⊗		
Вурчестерський соус		⊗	
КОНДИТЕРСЬКІ ВИРОБИ І ЖУВАЛЬНІ ГУМКИ			
Жувальна гумка	⊗	⊗	⊗
Шоколад	⊗		
Кондитерські вироби	⊗	⊗	⊗
Лакриця	⊗	⊗	⊗
Пастила	⊗	⊗	⊗
Нуга	⊗	⊗	⊗
ЖИРИ І ОЛІЇ			
Маргарин	⊗	⊗	⊗
Змазки для форм	⊗		
РЕЦЕПТУРНІ МОЛОЧНІ ПРОДУКТИ			
Плавлений сир і сирні продукти	⊗	⊗	⊗
Освітлювач кави	⊗	⊗	⊗
Згущене молоко			⊗
Заморожені креми	⊗	⊗	⊗
Йогурт		⊗	
МОРОЗИВО І ЗАМОРОЖЕНІ ДЕСЕРТИ			
Заморожені пудинги, заварний крем	⊗	⊗	⊗
Морозиво або молочне морозиво	⊗	⊗	⊗
Порошкові суміші	⊗	⊗	⊗
Щербет, лід	⊗	⊗	⊗
ПОВИДЛА, ЖЕЛЕ, ВАРЕННЯ			
Фруктове масло	⊗	⊗	⊗
Повидла		⊗	⊗
Желе		⊗	⊗
Мармелад		⊗	⊗

	Немодифікований крохмаль	Модифікований крохмаль	Декстрини
Варення			⊗
М'ЯСНІ ПРОДУКТИ			
Болонська ковбаса	⊗	⊗	⊗
Закусочне м'ясо		⊗	
Продукти з курки		⊗	
Сушене м'ясо		⊗	
Риба, морепродукти	⊗	⊗	
Сосиски		⊗	
М'ясний фарш	⊗	⊗	⊗
Ковбаса	⊗	⊗	
Рибний фарш	⊗	⊗	
ГОТОВІ СУМІШІ			
Суміші для кексу	⊗	⊗	⊗
Суміші для печива, тістечок	⊗	⊗	⊗
Десертні суміші	⊗	⊗	⊗
Висушені продукти харчування	⊗	⊗	⊗
Заморожені яйця або яєчний порошок	⊗	⊗	⊗
Суміші цукрових присипок, глазурей	⊗	⊗	⊗
Желатинові суміші		⊗	⊗
Суміші для підливок	⊗	⊗	⊗
Блюда для сніданку швидкого приготування	⊗	⊗	⊗
Швидкорозчинний чай		⊗	⊗
Суміші для млинців, вафель	⊗	⊗	⊗
Суміші для бездріжджового тіста	⊗	⊗	⊗
Суміші приправ	⊗	⊗	⊗
Сухі супи	⊗	⊗	⊗
СИРОПИ І ПІДСОЛОДЖУВАЧІ			
Шоколадні, какао	⊗	⊗	⊗
Глазурі для десертів	⊗	⊗	⊗
Фруктові і столові	⊗	⊗	⊗
Низькокалорійні підсолоджувачі		⊗	⊗
Содова газована вода	⊗	⊗	⊗
ІНШІ ПРОДУКТИ ХАРЧУВАННЯ			
Дитяче харчування	⊗	⊗	⊗
Десерти (пудинги/заварний крем)	⊗	⊗	⊗
Дієтичні продукти	⊗	⊗	⊗
Продукти для інвалідів	⊗	⊗	⊗
Арахісове масло			⊗
Заморожені м'ясні напівфабрикати	⊗	⊗	
Рисова і кавава глазур	⊗		⊗
ПОБУТОВІ ПОТРЕБИ			
Освіжувач повітря		⊗	
Батарейки		⊗	
Брикети	⊗	⊗	⊗
Очищувачі		⊗	
Кольорові олівці і крейда		⊗	⊗
Салфетки	⊗	⊗	

	Немодифікований крохмаль	Модифікований крохмаль	Декстрини
Продукти для прання		⊗	
Сірники		⊗	⊗
Очищувач металу	⊗		
Мішки для сміття	⊗	⊗	
Вірówka, шнур, нитки	⊗	⊗	
ОСОБИСТА ГІГІЄНА			
Косметика	⊗	⊗	⊗
Дезодорант		⊗	
Засоби для укладки волосся		⊗	
Перев'язочний матеріал	⊗	⊗	
ФАРМАЦЕВТИЧНІ ПРЕПАРАТИ			
Антибіотики	⊗		⊗
Аспірин	⊗	⊗	
Покриття (продукти харчування і лікарські засоби)	⊗	⊗	⊗
Краплі від кашлю	⊗	⊗	⊗
Лікарські засоби	⊗	⊗	⊗
Медичні сиропи	⊗	⊗	⊗
Фармацевтичні препарати	⊗	⊗	
ТЮТЮН			
Тютюн		⊗	⊗
КОРМИ ДЛЯ ТВАРИН			
Кішки	⊗	⊗	⊗
Велика рогата худоба	⊗	⊗	
Собаки	⊗	⊗	⊗
Риби	⊗	⊗	⊗
Свині	⊗		
ХІМІЧНІ АГЕНТИ			
Оцтова кислота	⊗		
Агрохімікати	⊗	⊗	
Диспергуючі засоби	⊗	⊗	
Ферменти	⊗	⊗	
Процеси ферментації	⊗	⊗	⊗
Харчові кислоти	⊗	⊗	
Промисловий спирт	⊗	⊗	
Інсектициди	⊗	⊗	
Органічні розчинники	⊗	⊗	⊗
Фармацевтичні препарати	⊗	⊗	
ПАПІР, ПОВ'ЯЗАНИ З ПАПЕРОМ ПРОДУКТИ			
Абразивний папір і шкурка	⊗	⊗	⊗
Палітурка	⊗	⊗	⊗
Конверти	⊗	⊗	⊗
Пергамін	⊗	⊗	⊗
Ярлики	⊗	⊗	⊗
Папір	⊗	⊗	⊗
Пергамент	⊗	⊗	⊗
Друкарська фарба	⊗	⊗	⊗
Солома	⊗	⊗	⊗

	Немодифікований крохмаль	Модифікований крохмаль	Декстрини
Шпалери	⊗	⊗	⊗
ПАСТИ, АДГЕЗИВИ			
Адгезиви	⊗	⊗	⊗
Зв'язуючі засоби, агенти для зв'язування	⊗	⊗	⊗
Клеї	⊗	⊗	⊗
Камеді	⊗	⊗	⊗
Клейкі речовини	⊗	⊗	⊗
Пасти	⊗	⊗	⊗
ТЕКСТИЛЬ			
Поліровка для шнурів	⊗	⊗	
ТЕКСТИЛІ, продовження			
Барвники і забарвлення	⊗	⊗	⊗
Промаслена тканина	⊗	⊗	
Набивка тканин	⊗	⊗	⊗
Матеріали для шліхтування	⊗	⊗	⊗
Текстиль	⊗	⊗	
Штори, затуляючі від світла тканини	⊗	⊗	⊗
БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ			
Картон	⊗	⊗	
Кераміка	⊗	⊗	⊗
Покриття (дерево, метал)	⊗	⊗	
Коркові продукти	⊗	⊗	
Скловолокно	⊗	⊗	
Оргаліт, фанера	⊗	⊗	⊗
Скляна або мінеральна вата	⊗	⊗	
Ламінати	⊗	⊗	⊗
Лінолеум	⊗	⊗	
Фарби и лаки	⊗	⊗	
Черепиця, матеріал для обшивки стелі	⊗	⊗	⊗
Сполуки для обробки стен		⊗	
Обшивальний лист	⊗	⊗	⊗
ДОБУВАННЯ ВИКОПНИХ/МЕТАЛУРГІЯ			
Електролітичне покриття		⊗	
Гальванізація		⊗	
Електроосадження металів		⊗	
Очищення, розділення руди	⊗	⊗	⊗
ІНШІ ПРОМИСЛОВІ ЗАСТОСУВАННЯ			
Добавки против накипу		⊗	
Вибухові речовини	⊗	⊗	⊗
Фільтри	⊗	⊗	
Фесрверки	⊗	⊗	⊗
Дублення шкіри		⊗	
Мастильні речовини		⊗	
Буріння нафтових свердловин	⊗	⊗	
Пластмаси, включаючи розкладані	⊗	⊗	
Захисні колоїди		⊗	⊗
Вогнетривкі вироби		⊗	

	Немодифікований крохмаль	Модифікований крохмаль	Декстрини
Гума (процес без нагрівання)	⊗		
Взуття		⊗	
Шини (гума)	⊗		
Регенерація води (промислова)		⊗	

СЛОВНИК

Для полегшення розуміння спеціалізованої для промисловості інформації в цій брошурі, технічні терміни пояснені в тексті, в місцях, де вони уперше використані. Для зручності читача, визначення деяких з загальних термінів і термінів, що мають спеціальне значення в промисловості рафінування кукурудзи, наведені тут.

Амілоза - молекула крохмалю, що складається з глюкозних елементів, хімічно організована у вигляді довгих нерозгалужених ланцюгів.

Амілопектин - молекула крохмалю, що складається з глюкозних елементів, хімічно організована у вигляді розгалужених ланцюгів.

Ангідроглюкозні елементи - основний елемент $C_6H_{10}O_5$, який багато разів зустрічається у всіх молекулах крохмалю.

Водний - такий, що містить воду.

BOD - біологічна потреба в кисні, показник кількості кисню у водній масі, періоду часу, утилізованого протягом періоду часу внаслідок активності бактерій і планктону для стабілізації органічних відходів, що розкладаються.

Brabender - аміло-віскограф, використовуваний для вимірювання в'язкості.

Вуглевод - хімічна сполука, що складається з вуглецю, водню і кисню (трима найбільш поширеними прикладами є крохмаль, цукор і целюлоза).

Застигати - змінювати форму рідини до напівтвердої нетекучої маси.

Перетворювати - змінювати до більш низькомолекулярної форми, наприклад, шляхом декстринізації, гідролізу і т. д.

Кукурудза - Насіння з комерційно вирощуваної кукурудзи (*Zea mays*), використовуване, головним чином, для кормів для тварин і виготовлюваних з кукурудзи харчових і промислових продуктів; несолодка кукурудза.

Похідне - продукт, одержаний реакцією крохмалю з хімічною сполукою, що приводить до унікальних фізичних і функціональних властивостей.

Фермент - будь-яка з класу білкових молекул, які каталізують певні біохімічні перетворення, як у випадку конверсії крохмалю в глюкозу.

Текучість - явище, зворотне в'язкості.

Фракції - два типи молекул, що зустрічаються в крохмалі - лінійні і розгалужені; амілоза і амілопектин.

Гель - твердий, напівжорсткий, охолоджений крохмальний клейстер, що нагадує желе; для утворення гелю.

Желатинізувати - варити крохмаль у водній суспензії до температури, при якій відбувається набухання гранул, з утворенням в'язкого золю.

Генетика - гілка біології, працююча зі спадковими змінами рослин і тварин. Як прикладну науку, її використовують для поліпшення кукурудзи шляхом виведення бажаних характеристик в нових сортах.

Глікозидне розщеплення - гідроліз полімеру глюкози, при якому вода є засобом, який при кислотному або ферментативному каталізі діє, розщеплюючи глікозидний зв'язок, що зв'язує разом сусідні елементи глюкози, і регенерує гідроксильну групу на кожному глюкозному компоненті.

Гранула - невелика, схожа на зерно, запасуюча частинка, продукована в рослинах, яка складається з молекул крохмалю, розташованих характерними патернами.

Крохмаль з високим вмістом амілози - крохмаль, що містить більше 50% амілози (звичайно 55-70%).

Гідрат - сполучення молекула-вода.

Гідроліз - процес розщеплення молекули на частини менших розмірів шляхом хімічної реакції з водою.

5 Гідроксильна (ОН) група - хімічний радикал, що складається з одного атома кисню і одного атома водню.

Гігроскопічний - легко абсорбуючий і утримуючий вологу.

Зерно - суцільне зерно або насіння зернових, особливо кукурудза.

Місток - певне розташування зв'язків, за допомогою якого молекули зв'язані з утворенням більш великих молекул.

10 Міцели - щільні вузли, в які збираються лінійні молекули крохмалю і лінійні сегменти розгалужених молекул.

молекула - одиниця речовини; найменша частина сполуки, яка зберігає хімічну ідентичність з речовиною загалом.

Мутант - нащадок, відмінний від його батька деякою певною характеристикою.

15 Окислення - дія окислювача, яка здійснюється шляхом збільшення кількості позитивних зарядів на атомі або втрати негативних зарядів.

pH - показник кислотності або лужності розчину, pH 7 є нейтральним, більш низькі значення є кислотними, і більш високі значення є лужними.

20 Полімер - дуже велика комплексна молекула, утворена хімічним сполученням великої кількості ідентичних елементів менших розмірів (або мономерів) в повторюваному малюнку.

Ретроградація - дегідратація і зворотна зміна вареного крохмалю з клейстеру до стану нерозчинності.

Суспензія крохмалю - суспензія крохмалю у воді, з іншими компонентами кукурудзи або без них.

25 Стабільний - термін вказує на те, що клейстер не змінюється помітно з точки зору в'язкості, прозорості і текстури з часом.

Клейстер - густа, в'язка, однорідна суспензія, одержана варінням крохмалю у водній суспензії при температурі вище його температури желатинізації.

30 Вода для замочування - вода, що містить білок, мінерали і інші речовини, в яку кукурудзу занурюють або "замочують" в ході початкових стадій процесу рафінування кукурудзи.

Суспензія - гетерогенна суміш нерозчинного гранулярного або порошкового матеріалу з текучим середовищем.

Синтезувати - одержувати сполуку об'єднанням більш простих сполук або їх елементів.

35 В'язкість - термін, використовуваний для указання на опір рідин течії; часто використовується для опису густини клейстеру.

Воскоподібна кукурудза - сорт кукурудзи, в якій крохмаль, що в ній міститься, складається тільки з розгалужених молекул.

Вологе подрібнення - процес розділення кукурудзи на складові частини з використанням системи вода-діоксид сірки.



Corn Refiners Association

1701 Pennsylvania Avenue, N.W. • Washington, D.C. 20006-5805

202-331-1634 Fax: 202-331-2054 • www.corn.org

ДОДАТОК В

FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206

ISSN 1330-0016

CODEN FIZBE7

ІОНИ І ПРИСКОРЮВАЧІ ІОНІВ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ЗЛОЯКІСНОЇ
ПУХЛИНИ

KRSTO PRELEC

Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, U.S.A.

Одержано 12 грудня 1997 року

UDC 537.567, 537.563.3 уууууу

Номер PACS: 87.53.-j

Стаття в науковому журналі

Енергетичні іони в діапазоні маси аж до неону можуть мати важливі переваги при лікуванні злоякісних пухлин в порівнянні з іншими загальноприйнятими типами радіаційного опромінення. У цьому огляді розглянуті радіобіологічні властивості декількох типів радіаційного опромінення (фотони, електрони, протони і іони), з указанням на відповідні характеристики іонів в порівнянні з іншими типами. Крім того, визначені параметри пучків іонів, необхідні для лікування злоякісної пухлини, з подальшим оглядом положення справ протонної і іонної терапії і клінічних випробувань і описом діючого і планованого обладнання. Нарешті, виходячи з існуючого досвіду і бажаних майбутніх характеристик, запропонована можлива конструкція такого обладнання.

1. Вступ

Променева терапія стала одним з найбільш важливих способів лікування злоякісної пухлини. Згідно з оцінками, людина має шанс зіткнення з цим захворюванням в ході його або її життя, що складає один до трьох, і менше половини з них будуть виліковані. Незважаючи на те, що хірургічна операція все ще залишається найбільш успішним способом лікування, променева терапія, або окремо, або в комбінації з іншими способами, додає внесок приблизно у 40% всіх показників лікування. Цікаво зазначити, що хіміотерапія окремо приводить до значно меншої частки лікування злоякісної пухлини; її використовують, головним чином, як допоміжну терапію. Всі інші способи лікування вносять тільки декілька процентів в рівень виліковування.

У ідеальному випадку, задачею будь-якого способу лікування злоякісної пухлини є видалення або руйнування пухлини із збереженням в той же час здорової тканини, наскільки це можливо. Саме в зв'язку з цією ідеєю для цієї мети сторіччя тому почали використовувати низькоенергетичні рентгенівські промені, хоч їх проникнення було слабким і терапевтичний ефект спірним. На початку 1920-х років, почали застосовувати елементи радію, продукуючи більш глибоко проникаючі гамма-промені; потім прискорювачі електронів, що забезпечують більш високоенергетичні рентгенівські промені. Ядерні реактори забезпечили доступність радіоактивних джерел кобальту, і вони стали стандартним джерелом гамма-променів для променевої терапії, використовуваним до цього часу (наприклад, гамма-ніж). Більшість сучасних і дуже широко використовуваних пристроїв для терапії рентгенівськими променями являють собою компактні лінійні прискорювачі і, згідно з оцінками, їх кількість по всьому світу складає аж до 4000. З роками, цей спосіб постійно удосконалювався, пристрої були адаптовані для лікарняних умов, і доставка радіаційного опромінення до пухлини стала більш точною, при одночасних зусиллях до збереження здорових тканин. Однак все ще існує множина випадків, коли неможливо уникнути опромінення життєво важливих органів поблизу пухлини; максимальна доза, допустима для життєво важливих органів, в таких випадках обмежує дозу, що дається пухлині, що приводить до можливого неуспіху локального контролю.

Приблизно п'ятдесят років тому R. Wilson зазначив, що брегівський максимум (під Брега) моноенергетичних протонів (і інших, більш важких іонів) може дозволити переважну доставку дози радіаційного опромінення в кінець їх шляху, в саму пухлину, де можуть бути зроблені найбільші пошкодження. Шляхом модулювання енергії протонів (або іонів) в принципі, може бути можливим опромінення всього об'єму пухлини постійною і достатньою дозою, підтримуючи дозу, що доставляється до інших органів, на більш низькому рівні. Ця характеристика, разом з високою точністю латерального пучка, є основою узгодженого лікування пухлин, що є важливою стадією в напрямку ідеального способу. Після цього першого припущення, з'явився ряд протонних пристроїв, або адаптованих, або спеціально сконструйованих, для лікування пухлини.

Найостаннішим і досить перспективним нововведенням в діапазон типів радіаційного опромінення для лікування злоякісної пухлини є енергетичні іони в діапазоні мас від вуглецю до неону. У цьому документі вони називаються легкими іонами, хоч в медичній літературі їх звичайно називають важкими іонами. На доповнення до переваги, що полягає в демонстрації брегівського максимуму, який має схожі з протонами характеристики і ще більшу точність бічного пучка, ніж у протонів, іони мають інші характеристики, які можуть зробити їх більш придатними для лікування деяких типів пухлин, ніж будь-яке інше радіаційне опромінення. Лінійна передача енергії (LET) або швидкість енергетичної обробки вздовж шляху частинок є більш високою для легких іонів (швидкі нейтрони мають схожу властивість), ніж у випадку традиційного радіаційного випромінювання, включаючи протони; відносна біологічна ефективність (RBE) має тенденцію до більш високого рівня, якщо значення LET є більш високими. Більше того, деякі пухлинні клітини є аноксичними і, по суті, є більш стійкими до традиційного радіаційного випромінювання внаслідок кисневого ефекту, що характеризується коефіцієнтом кисневого посилення (OER). Також існують дані про те, що ефекти радіаційного

опромінення легкими іонами в пухлині не залежать у великій мірі від клітинного циклу, як у випадку традиційного радіаційного випромінювання.

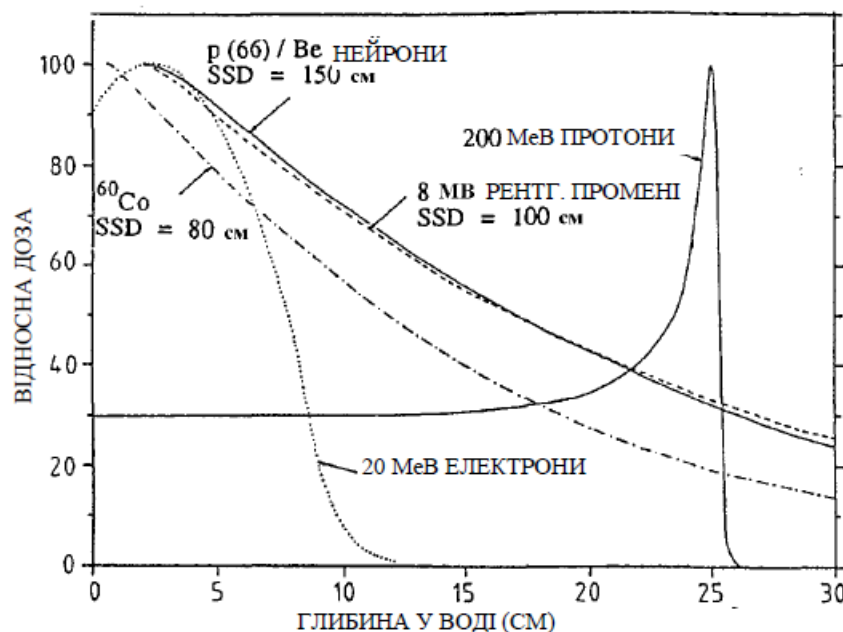
Однак можливі переваги легких іонів в порівнянні з традиційним радіаційним випромінюванням приводять до більш складної системи генерування пучка і, особливо, доставки пучка пацієнту. Для частинок з більш високою LET і з доставкою великої частини їх енергії в кінці шляху, на піку Брега, стає надто важливим належним чином адаптувати не тільки форму пучка, але також його енергію і час, затрачений на опромінення певної пухлини; в іншому випадку, здорові тканини можуть бути піддані зайвому впливу, в той час як пухлина може не одержати необхідну дозу. Належне застосування легких іонів вимагає застосування сучасної медичної діагностики (CT, MRI, PET) для визначення точної форми і розташування пухлини, повного комп'ютерного контролю прискорювача і системи доставки пучка і швидкого і точного вимірювання дози пучка, що доставляється в будь-який момент пацієнту. До останнього часу, ця складність системи була однією з причин, через яку легкі іони знайшли дуже обмежене застосування в медицині, зокрема, при лікуванні злоякісної пухлини, так що на даний час існує тільки одне діюче спеціалізоване обладнання (Чіба, Японія). Іншою причиною відсутності інтересу був той факт, що в минулому декілька прискорювачів, здатних генерувати пучки легких іонів з параметрами, придатними для медичних застосувань, були сконструйовані для абсолютно іншої мети (ядерна фізика і фізика частинок), з енергією і інтенсивністю, не відповідними потребам для лікування пацієнта, і вони є складними для застосування і дорогими в обслуговуванні. У порівнянні з прискорювачами легких іонів, лінійні прискорювачі електронів для генерування фотонів мають довгу історію розробки, і дані конструкції добре адаптовані для лікарняних умов.

Цей огляд направлений на декілька питань, таких як можлива перевага терапії легкими іонами в порівнянні з протонами і традиційним радіаційним випромінюванням, складність такої системи і її можлива адаптація до лікарняних умов, і питання рентабельності в порівнянні з іншими способами лікування злоякісної пухлини.

2. Характеристики і ефекти радіаційного випромінювання

Задачею будь-якого лікування злоякісної пухлини є контроль або, можливо, тривале усунення пухлини. Оскільки цей процес включає руйнування клітин і приводить до нього, успіх лікування завжди залежить від міри відмінності між здоровими тканинами і самою пухлиною. Традиційні типи радіаційного випромінювання, які включають гамма-промені з радіоактивних ізотопів, гальмівні фотони і електрони, широко і повсякденно використовують для лікування злоякісної пухлини у людини з давніх років (слово "традиційний" використовують внаслідок історичних причин, не маючи на увазі обмеження або більш низьку якість). Звичайною властивістю традиційного радіаційного випромінювання є те, що доза, яка доставляється організму, є найбільш високою в області входження і знижується по мірі проникнення радіаційного випромінювання в організм (фіг. 1). Для гамма-променів і фотонів, зниження має експонентний характер, що означає, що, після проходження через мішень, доза радіаційного опромінення далі знижується, але здорові тканини і, можливо, життєво важливі органи за межами пухлини все ще піддаються опроміненню. Ефект радіаційного випромінювання на здорові тканини як перед пухлиною, так і позаду неї, таким чином, може обмежити дозу, що доставляється в пухлину. Енергія фотонів переноситься на тканину шляхом стохастичних процесів, таких як процеси непружного розсіювання або фотоелектричні процеси. Таким чином, пучок фотонів піддається сильному розсіянню по мірі проникнення його в організм і це приводить до поширення бічного пучка, яке необхідно враховувати. Фотони і гамма-промені називають непрямо іонізуючими, оскільки біологічний ефект є наслідком дії швидких електронів, продуктованих в тканинах. Високоенергетичні електрони являють собою прямо іонізуючі частинки; доза, що доставляється, знижується при збільшенні глибини швидше, ніж у випадку фотонів, однак вона має обмежений діапазон, якщо енергія вибрана належним чином (фіг. 1). Також вони демонструють ефекти інтенсивного розсіювання, що приводить до бічного розширення пучка, після того як він проникає в організм. Доставка традиційного радіаційного випромінювання може бути суттєво поліпшена, якщо пухлину опромінюють з декількох напрямків, шляхом обертання пучка навколо пацієнта і націлювання його до ізоцентру. Хоч це ускладнює систему доставки пучка, результатом є більш сприятливе співвідношення доз в пухлині і поза пухлиною. У випадку гамма-променів з радіоактивного кобальту, застосування цього способу привело до створення так званого "гамма-ножа", де промені з більше ніж сотні джерел зводяться і направляються до пухлини, забезпечуючи її руйнування. У порівнянні з іншими типами радіаційного випромінювання, традиційне радіаційне опромінення на даний час, безсумнівно, є найбільш широко застосовуваним типом, який практично єдиний забезпечує значну частину показників лікування злоякісної пухлини. Їх найбільш ефективним

застосуванням є випадок швидко зростаючих пухлин, оскільки ці клітини діляться часто, а фотони діють особливо на клітини, що проходять поділ.

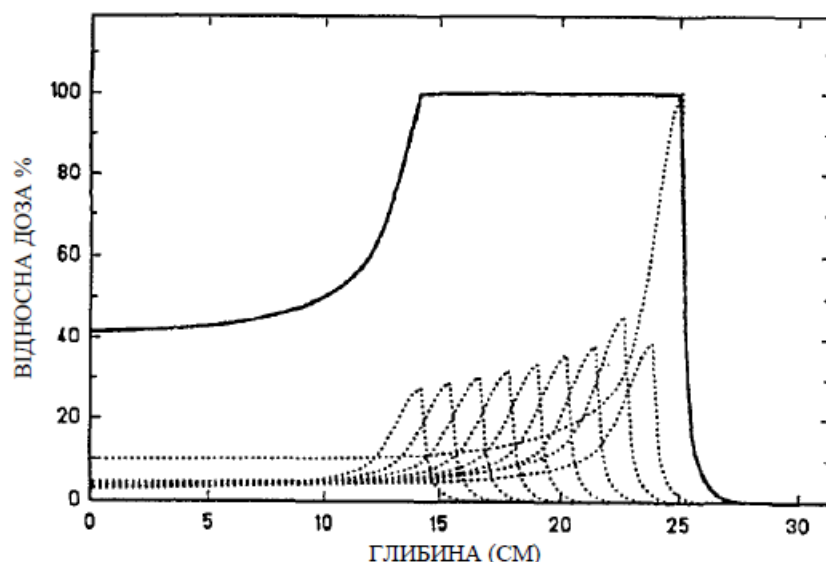


5

Фіг. 1. Криві глибина-доза для декількох типів радіаційного випромінювання [1]

Незважаючи на успіхи традиційної променевої терапії, або окремо, або в комбінації з іншими способами лікування (хірургічна операція, хіміотерапія), приблизно 17% пацієнтів, у яких діагностують локальну злоякісну пухлину (відсутність метастазів), гинуть внаслідок неуспіху локального контролю; локальний рецидив є частим в таких областях, як верхній відділ травного тракту, головний мозок, основа черепа, при гінекологічних пухлинах і в деяких пухлинах з високими рівнями метастазування [2, 3]. Ці пацієнти можуть одержати найбільшу користь від удосконалення променевої терапії. Існує два підходи для досягнення такого удосконалення, один - через поліпшену доставку дози традиційного радіаційного випромінювання, а інший - через впровадження нових типів радіаційного випромінювання для терапії. Однак існують обмеження першого підходу, одним з яких є згаданий розподіл фізичної дози по глибині.

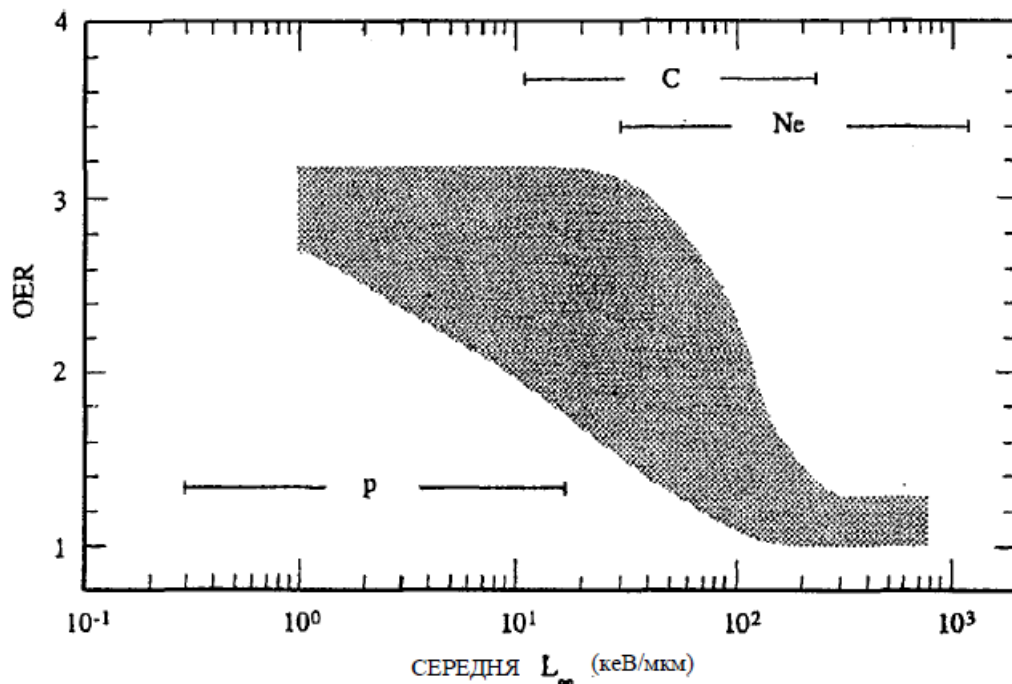
Заряджені частинки важче електронів (протонів, іонів) мають властивості, які роблять їх більш привабливими для лікування деяких пухлин [2, 4а, 5]. Їх взаємодія з матеріалом, головним чином, здійснюється через процеси, що залучають електрони в атомах мішеней. Внаслідок їх значно більшої маси в порівнянні з електронами, вони мають значно менше бічне розсіювання і менше розширення пучка; ця відмінність стає більш вираженою при збільшенні маси іонів. По мірі того, як важка заряджена частинка проникає в тканину, вона втрачає свою енергію в непружних процесах і її швидкість знижується. Швидкість енергетичного впливу є функцією енергії, і, по мірі сповільнення частинки, швидкість спочатку повільно зростає (Фіг. 2; пунктирні криві); цю область



Фіг. 2. Модифікований пік Брега (SOBP) [1]

звичайно називають плато. У напрямку до кінця шляху частинка піддається крутому підйому рівня втрати енергії, безпосередньо перед її повним зупиненням (пік Брега). Положення піка Брега залежить від маси і енергії частинки і від гальмівної здатності мішені. Ці два ефекти, менш виражене бічне розсіювання і брегівський максимум в кінці шляху, уперше привели до припущення про застосування протонів в променевій терапії приблизно п'ятдесят років тому. Для пухлин з товщиною, порівнянною з шириною піка Брега, пучок заряджених частинок з енергією, вибраною так, щоб пік збігався з пухлиною, в принципі, повинен бути здатний накопичувати велику частину його енергії в самій пухлині, мінімізуючи пошкодження органів у вхідному каналі і повністю уникаючи якого-небудь опромінення за межами пухлини. Однак багато які пухлини мають товщину, яка перевищує ширину піка Брега, і мішень необхідно опромінювати на декількох стадіях, кожного разу пучками з різною енергією, охоплюючи, таким чином, повний об'єм (фіг. 2; суцільна крива). Цей спосіб модифікованого піка Брега приводить до узгодженого лікування пухлини, яке застосовне, в принципі, до будь-якої форми пухлини, і являє собою найбільш близький підхід до ідеального способу.

Іншим параметром, пов'язаним з оцінкою і описом ефектів радіаційного випромінювання, є лінійна передача енергії або LET, що звичайно виражається в одиницях кеВ/мкм. Значення цього параметра залежать від заряду і енергії частинки і, таким чином, вони змінюються, коли частинки проникають в тканині. Для ідеального моноенергетичного пучка, величини LET є значущими, однак для реального пучка вони завжди являють собою середні значення, які залежать від способу обчислення середнього значення. Проте, цей параметр є придатним як показник біологічної ефективності радіаційного випромінювання, і різні його типи описані як випромінювання з низькою LET (фотони, протони) або високою LET (нейтрони, легкі іони). Порядок величин LET в кеВ/мкм становить приблизно 1 для фотонів, між 10 і 100 для протонів і аж до 1000 для легких іонів.



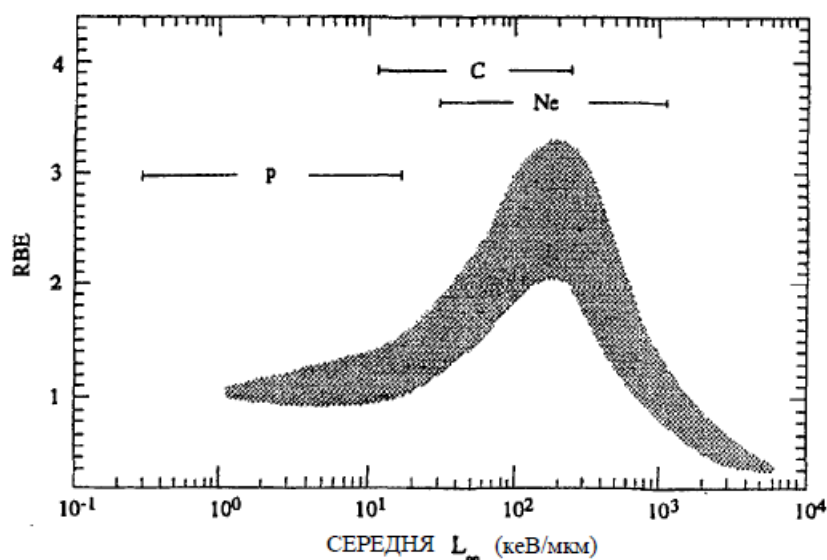
Фіг. 3. Діапазон вимірних значень коефіцієнта кисневого посилення (OER) для різних типів радіаційного випромінювання і клітинних ліній [1]

Неуспіх локального контролю пухлин, які лікують традиційним радіаційним випромінюванням, в деяких випадках є наслідком більш високої стійкості до радіаційного випромінювання аноксичних клітин, присутніх в центрі пухлини [1, 4а, 6]. Коефіцієнт кисневого посилення (OER) є параметром, який описує цей ефект; він визначається як відношення поглиненої дози даного радіаційного випромінювання для одержання певного біологічного ефекту в популяції аноксичних клітин до дози, яка була б потрібна для досягнення того ж ефекту в нормально оксигенованій популяції клітин. Було виявлено, що значення OER для традиційного радіаційного випромінювання складає до 3, що може вказувати на складність доставки досить високої дози до (аноксичних) клітин в центрі пухлини, не викликаючи невідомого пошкодження оточуючих здорових тканин або життєво важливих органів. Коефіцієнт кисневого посилення знижується при збільшенні LET, і для частинок зі значеннями LET вище декількох сотень кеВ/мкм, він може навіть наближатися до 1 (фіг. 3). Знижені значення OER вважають важливим доводом для застосування частинок з високою LET, хоч клінічні дослідження не підтвердили повністю їх значення і очікування.

Іншою ознакою важливості радіобіологічної ефективності є чутливість клітин до радіаційного випромінювання як функція фази клітинного циклу [4а, 6]. Для традиційного радіаційного випромінювання, клітини є найбільш чутливими в процесі фази поділу, в той час як вони є більш стійкими на фазі синтезу ДНК. Ця відмінність може бути дуже суттєвою. Однак для легких іонів, залежність чутливості від фази клітинного циклу, мабуть, є значною мірою меншою, особливо для значень LET вище декількох сотень кеВ/мкм.

Незважаючи на те, що лінійна передача енергії (LET) описує енергетичний вплив (тобто втрату) частинки вздовж її шляху, доза радіаційного випромінювання є показником поглиненої енергії на одиницю маси тканини; доза вимірюється в одиницях Грей або рад (1 Грей=100 рад). Вона є однією з найбільш важливих величин, що піддаються кількісному вимірюванню, в променевій терапії і на неї звичайно посилаються, коли описують біологічні експерименти або клінічні випробування [6, 7а]. Однак рівні дози різних типів радіаційного випромінювання не завжди приводять до рівних біологічних ефектів, що приводить до різних величин відносної біологічної ефективності (RBE). RBE формально визначають як відношення дози рентгенівських променів 250 кеВ до дози деякого іншого типу радіаційного випромінювання, обидві з яких приводять до одного біологічного ефекту. Відповідь клітин, популяцій клітин і пухлин у пацієнтів на радіаційне випромінювання значно варіює і загальне порівняння величин RBE не є у високій мірі важливим, якщо не вказані всі умови експерименту і клінічного випробування. Проте, загальний висновок, що RBE є більш високою для типів радіаційного випромінювання з більш високою LET (і більш низьким OER) залишається справедливим для діапазону для терапії легкими іонами, що представляє інтерес (фіг. 4).

В результаті, протони і легкі іони мають деякі властивості, які відрізняють їх від традиційного радіаційного випромінювання і забезпечують нові можливості для лікування злоякісної пухлини. Для протонів, перевагами є кращий розподіл дози, що доставляється, внаслідок зниженого бічного розсіювання і внаслідок існування піка Брегга. Легкі іони піддаються ще меншому бічному розсіюванню і вони мають додаткові характеристики, що відрізняють їх як від традиційного радіаційного випромінювання, так і від протонів. Хоч останні являють собою типи радіаційного випромінювання з низькою LET, легкі іони являють собою частинки з високою LET і по суті демонструють знижений кисневий ефект, їх ефекти є менш залежними від клітинного циклу і вони мають більш високу відносну біологічну ефективність. Таким чином, легкі іони можуть бути переважними при лікуванні повільно зростаючих добре окреслених пухлин. Однак вони також мають тенденцію до фрагментації після ядерного зіткнення; більш легкі фрагментовані частинки можуть мати енергію, яка забезпечує їх більш глибоке проникнення, ніж проникнення вихідного іона, і яка приводить до деякого опромінення тканин за межами кінцевого піка. Також існує декілька питань про підвищений потенціал легких іонів до утворення пухлини в порівнянні з іншими типами радіаційного випромінювання. Саме внаслідок цих нових ефектів діапазон мас легких іонів, що розглядаються і використовуються на даний час при лікуванні пухлин, обмежений масою нижче маси неону; на обох установках, де на даний час використовують легкі іони (Чиба, GSI), переважними для вибору є частинки іонів вуглецю.

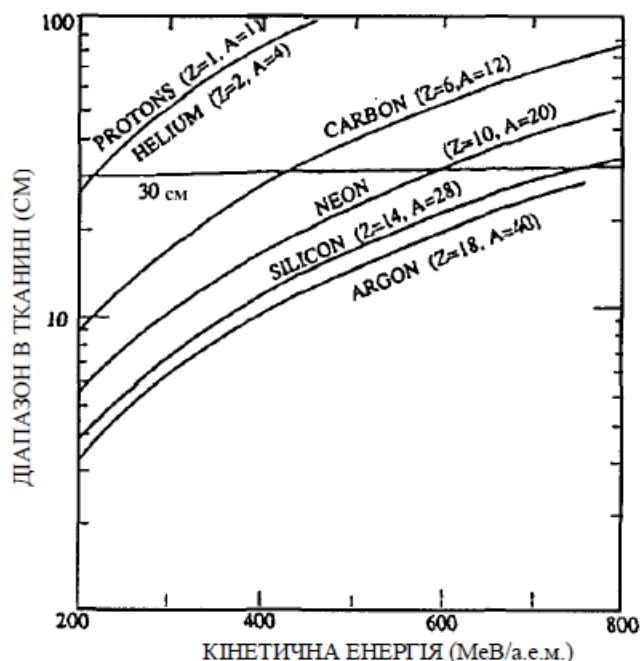


Фіг. 4. Діапазон експериментальних даних для коефіцієнта відносної біологічної ефективності (RBE) як функція значень лінійної передачі енергії (LET) [1]

3. Вимоги і параметри для пучків іонів для лікування злоякісної пухлини

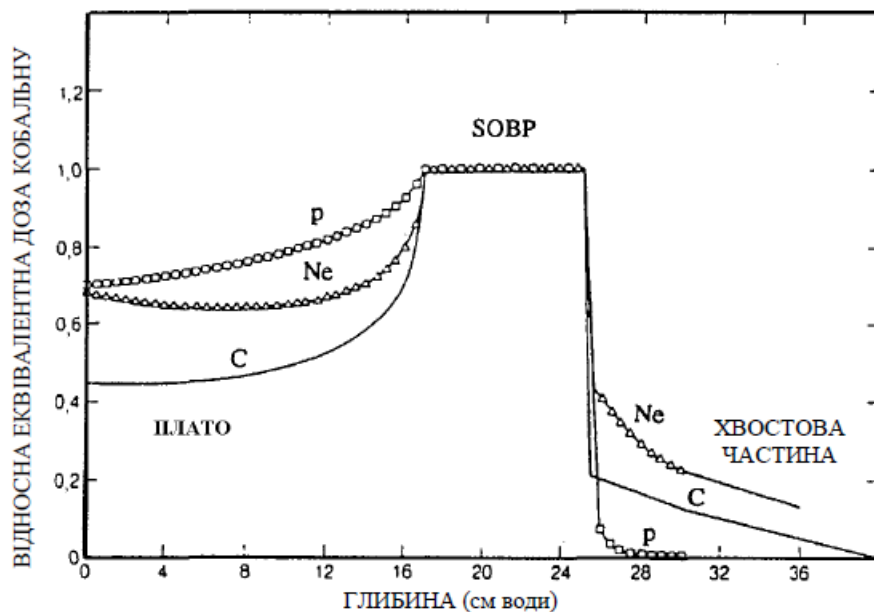
3.1. Тип і енергія іонів

На установці Чиба, більшість з досліджень ефектів легких іонів на клітини і практично всі клінічні випробування проводилися з іонами аж до аргону. Існує загальна згода, що іони вуглецю забезпечують дуже хороший компроміс між перевагами при лікуванні (дуже сприятливе співвідношення дози, що доставляється до пухлини, і дози на вході, хороші радіобіологічні властивості) і недоліками, які повинні бути мінімізовані (фрагментація, кінцева доза). Для певної бажаної глибини проникнення (або положення піка Брегга), енергія іонів, що доставляється пацієнту, залежить від типу іонів (фіг. 5); крім того, енергія іонів буде визначати розмір пристрою і його вартість. Хоч для протонів енергія 250 MeV є достатньою для лікування пухлин, розташованих на глибині до 30 см (водний еквівалент), легкі іони вимагають більш високої енергії для того ж проникнення. Іони вуглецю з енергією 290 MeV/a.o.m. проникають тільки на глибину 15 см, а для 30 см буде потрібна енергія більше 400 MeV/a.o.m. Для ще більш важких іонів, таких як неон, потрібна енергія приблизно 650 MeV/a.o.m. Після вибору діапазону типів іонів, найвища енергія найбільш важкого іона визначає розмір пристрою і його вартість. Існує деяка альтернатива при врахуванні цих параметрів: пристрій, сконструйований для певних типів іонів і повної глибини проникнення (передбачається найбільш висока енергія), здатний доставляти більш важкі іони при схожій або трохи більш низькій енергії на нуклон (максимальна енергія залежить від відношення заряду до маси іонів); хоч для більш важких іонів



Фіг. 5. Криві діапазон-енергія для деяких типів іонів, що представляють інтерес, при лікуванні злоякісної пухлини [1] (protons - протони, helium - гелій, carbon - вуглевод, neon - неон, silicon - кремній, argon - аргон)

проникнення може не бути настільки глибоким, їх, проте, можна використовувати для обробки пухлин, розташованих більш близько до поверхні тіла. Для порівняння, при енергії 400 MeV/a.o.m. іони вуглецю можуть мати глибину проникнення 28 см, іони кисню - 20 см, і іони неону - тільки 17 см. Іони, подібні неону і важче, мають відносно більш високе плато (доза, що доставляється між входом і пухлиною) і вони є переважними для неглибокого розташування пухлин з метою обмеження пошкодження здорових тканин (фіг. 6); таким чином, більш низька енергія на нуклон може, проте, бути задовільною. Якщо потрібний більш глибокий діапазон, пристрій потрібно конструювати для більш високої енергії. У цьому випадку, існують додаткові вимоги до точності бажаної енергії пучка (положення піка Брегга) і до розкиду енергії пучка, що допускається (розширення піка Брегга); ці два ефекти можна знизити з використанням коліматорів, що визначають енергію, на транспортній лінії, однак це неминучо приведе до зниження інтенсивності пучка. Однак сучасні прискорювачі вже досягли бажаної точності параметрів і контролю енергії (0,1% або краще); розкид енергії пучка також знаходиться в межах, необхідних для лікування. Знання властивостей тканин на шляху пучка є більш важливим, оскільки це впливає на діапазон (або положення піка Брегга) і його необхідно враховувати при плануванні лікування.



ФІГ. 6. Модифікований пік Брега для декількох типів іонів, що демонструє відносну висоту плато і кінцеві області [1]

Обробка більш великих об'ємів пухлин протонами або легкими іонами вимагає сканування об'єму іонами з варійованою енергією, для досягнення модифікованого піка Брега [8]. Існує два способи досягнення модулювання енергії пучка, в одному з них використовується фіксована енергія на виході з прискорювача (або, можливо, декілька типів енергії при великих інтервалах), коли зміни енергії пучка здійснюються пристроєм для деградації енергії в камері для лікування (пасивні системи), в той час як інший оснований на модулюванні енергії самого прискорювача (активне сканування). Перший спосіб, єдиний використовуваний на даний час, не накладає яких-небудь додаткових вимог на прискорювач і лінію передачі пучка, за винятком фіксованої і стійкої енергії на виході, однак необхідно дуже ретельно проектувати пристрої для деградації енергії, а також елементи для колімації; вони можуть привести до погіршення якості пучка при проходженні через пристрій для деградації (розсіяння, фрагментація) і до додаткового фонового радіаційного випромінювання в камері проведення обробки. Для деяких типів прискорювачів цей спосіб є єдиним застосовним. Інший спосіб, шляхом модулювання енергії виходу з самого прискорювача, зніщує вагу складності від кінцевої частини лінії передачі до самого пристрою. Сучасні конструкції деяких прискорювачів, наприклад таких як синхротрон, і ліній передачі пучка досягли стадії, коли можна змінювати енергію виходу пристрою і необхідні параметри передачі пучка від імпульсу до імпульсу, що може відняти тільки секунду або менше. Цей спосіб дозволяє сканування об'єму пухлини по мінімальному елементу (воксел), завжди з відповідною енергією і інтенсивністю. Незважаючи на додаткову складність активного сканування, подальші розробки систем прискорювачів і контролю передачі пучка скоро зроблять можливим впровадження цього способу для тестування і лікування пацієнтів.

Нарешті, для точної доставки необхідної дози в пухлину, прискорювач повинен надати бажаний тип іонів з дуже низькою контамінацією. У випадку легких іонів, прискорювачі можуть не бути здатні відрізнити різні типи, що мають однакове відношення заряду до маси, і вибір повинен бути здійснений в блоці інжекції.

3.2. Інтенсивність пучка

Необхідна інтенсивність пучка (або потік) з прискорювача визначається декількома факторами, серед яких знаходяться бажана тривалість обробки, призначена доза, спосіб модулювання енергії пучка і розмір, і положення мішені. Для мінімізації ефектів руху пацієнта в ході опромінення бажано, щоб час обробки складав не більше декількох хвилин (в деяких випадках може бути необхідною синхронізація імпульсів радіаційного випромінювання з диханням або скороченнями серця). Існує деяка гнучкість у виборі тривалості часу обробки; в одному випадку, наприклад, може вимагатися доставка дози 5 Гр/хв. до наміченого об'єму 2 літри, при повній енергії пучка. Відповідні значення інтенсивності пучка легких іонів для такого рівня опромінення складають порядку 10^9 частинок за секунду, будучи меншими для більш важких іонів внаслідок їх більш високої відносної біологічної ефективності. Інтенсивність пучка на виході з прискорювача повинна бути вищою внаслідок втрат при маніпулюванні пучком і

передачі від пристрою до пацієнта. Пасивні системи, в принципі, мають більш високі втрати, можливо до 80%, однак не можна очікувати ефективності при передачі більше 50% навіть для активних систем сканування. Однак останні системи мають ту перевагу, що фракція пучка, яка не доставляється пацієнту, скидається зовні камери для лікування, не викликаючи фонового радіаційного опромінення. Прискорювач, разом з джерелом і блоком інжекції, повинен бути сконструйований для необхідної інтенсивності пучка, що виходить, протягом всього діапазону типів іонів. Для певної конструкції пристрою, вихід пучка є більш низьким у випадку більш важких іонів, однак відповідною буде і необхідна намічена інтенсивність пучка. Інтенсивність пучка, наведену в таблиці 1, потрібно вважати верхніми межами; можуть бути прийнятні ще більш низькі значення, якщо це може привести до більш простої і менш дорогої конструкції або до кращої якості пучка, оскільки багато які пухлини мають розмір менше двох літрів, або може бути дозволений більш тривалий час опромінення.

ТАБЛИЦЯ 1

Значення інтенсивностей пучків, необхідних для лікування пацієнтів

Іон	C	N	O	Ne	Ar
Інтенсивність пучка на мішені (частинок/секунду)	1×10^9	9×10^8	7×10^8	5×10^8	2×10^8

3.3. Структура пучка на мішені

Доставка точної дози в об'єм пухлини вимагає точно визначеної тимчасової структури пучка з прискорювача. Якщо використовують пасивну систему для доставки пучка, мішень опромінюється шар за шаром широким пучком, і тимчасова структура є менш важливою, при умові, що можна здійснювати моніторинг і контролювати час, протягом якого шар піддається дії пучка. Активна система сканування пучка накладає більш суворі вимоги на структуру, якщо немає системи для детекції пучка в процесі обробки для точного вимірювання дози, що доставляється до якого-небудь об'ємного елемента, і для доставки сигналу для переміщення пучка до наступного елемента після досягнення відповідної дози. Без такої оперативної системи, пучок, що виходить з прискорювача, повинен бути настільки постійним, наскільки це можливо, з коливаннями інтенсивності в межах усього декількох процентів, що приводить до дуже жорсткої межі допуску на прискорювачі і лінійних елементах пучка і їх джерелах живлення.

На доповнення до стабільності пучка, існують інші фактори. Незалежно від типу пристрою, чи є він циклотроном, лінійним прискорювачем або синхротроном, пучок може мати власну структуру інтенсивності, пов'язану з радіочастотною прискорювальною напругою; залежно від типу пристрою може бути доступний пучок з макроскопічним коефіцієнтом використання менше 100%. Циклотрон функціонує з коефіцієнтом використання 100%, і в ньому є радіочастотна структура, відповідна частоті прискорювальної напруги; контроль інтенсивності пучка здійснюється найкращим чином на низькоенергетичному кінці, в джерелі іонів або в інжекторі іонів. Лінійний прискорювач звичайно має дуже низький коефіцієнт використання, з імпульсами тривалістю декілька мілісекунд, але високу інтенсивність, і знов демонструючи радіочастотну структуру, відповідну прискорювальній напрузі. Низький коефіцієнт використання робить лінійні прискорювачі менш придатними для систем для доставки іонів. Нарешті, синхротрон з повільною системою витягання може мати коефіцієнт використання аж до 50%, і його радіочастотна структура, в принципі, може бути усунена шляхом дефокусування пучка, хоч не існує певних переваг цього. Синхротрон як імпульсний пристрій точно відповідає як пасивній, так і активній системам для доставки пучка. Можна забезпечити тривалість імпульсу пучка, що виходить, відповідну часу, необхідному для повного або часткового опромінення шару мішені, а потім енергію можна легко змінити для наступного шару. Однак інтенсивність пучка, що виходить, в синхротроні досить чутлива до яких-небудь коливань або шуму в магнітних джерелах живлення, і для вирішення цієї проблеми необхідно робити зусилля.

4. Положення справ в терапії злоякісної пухлини протонами і легкими іонами, клінічні випробування

4.1. Обладнання і кількість потенційних пацієнтів

Статистика зустрічальності злоякісних пухлин і швидкостей їх лікування вказує на те, що існує можливість для значних поліпшень. Традиційна хірургія досягла високого рівня безпеки, і можна очікувати подальших поліпшень шляхом впровадження менш травматичних процедур (лазерна хірургія, лапаротомія) і більш широкого застосування відновної хірургії. Хіміотерапію вибирають, а вона обґрунтована як єдиний режим лікування, значно рідше; вона є доцільною

для пацієнтів при застосуванні її як допоміжного лікування. Для локального контролю, найбільш важливої частини лікування злоякісної пухлини, саме променева терапія додає значний внесок в рівні лікування і вона все ще відкрита для нових способів застосування і нових типів радіаційного випромінювання. Навіть загальноприйняті нові способи радіаційного випромінювання, такі як стереотаксична радіохірургія і узгоджена терапія, забезпечують збільшення дози, що доставляється до пухлини без перевищення допустимої дози в здорових тканинах. Однак протони і легкі іони забезпечують подальше поліпшення при лікуванні певних ділянок пухлин, де традиційне радіаційне опромінення часто може бути безуспішним. Як згадувалося раніше, області, в яких пучки протонів і легких іонів є найбільш корисними для пацієнта, являють собою області, де можна повністю використовувати їх характеристики (фізична селективність, радіобіологічні ефекти); переважними областями можуть бути області поблизу життєво важливих органів або області, що демонструють стійкість до традиційного радіаційного опромінення. Досвід з пучками протонів (хороша фізична селективність), з нейтронами (радіаційне опромінення з високою LET) і з легкими іонами (хороша фізична селективність, радіаційне випромінювання з високою LET) показав, що для ряду пухлин можуть бути досягнуті по суті кращі результати, з точки зору як локального контролю, так і тривалості виживання. Виходячи з цих характеристик і основуючись на обмеженому досвіді, були проведені оцінки для ряду потенційних випадків, при яких може бути корисною терапія протонами і легкими іонами [1, 9, 10, 11a, 12]. Згідно з оцінками для області метрополії Нью-Йорк з населенням 20 мільйонів, з 100000 нових випадків злоякісної пухлини на рік, приблизно в 15000 може бути корисна терапія протонами; оцінка, проведена для Італії, показала, що приблизно 7000 пацієнтам на рік може бути корисна терапія легкими іонами, в популяції приблизно 60 мільйонів. На спеціалізованому обладнанні можна лікувати приблизно від 1000 до 2000 пацієнтів на рік. Таким чином, протонне обладнання може бути використане повністю в будь-якій популяції, яка складає приблизно десять мільйонів, хоч обладнання для легких іонів може бути виправдане для населених пунктів з декількох десятків мільйонів.

Реальна ситуація з протонним і іонним обладнанням абсолютно відрізняється. Хоч застосування протонів було запропоноване п'ятдесят років тому, на даний час існує менше двадцяти установок в робочому стані, причому до цього часу проведене лікування 20000 пацієнтів. Для легких іонів набутий менший досвід: до цього часу проведене лікування 3000 пацієнтів, серед яких приблизно у 2500 лікування проведене на установці в Берклі, яка була закрита в 1993 році. На даний час існує тільки одна установка, спеціалізована для лікування злоякісних пухлин легкими іонами, Чіба (Японія), хоч клінічні випробування мають намір проводити і в ядерній лабораторії в GSI (Німеччина). Існує три проектних протонних установки для введення в експлуатацію протягом декількох років; інша іонна установка в Японії (Гіого) спроектована для роботи в 2001 році, і існує два європейських проекти (спільна робота TERA і CERN-AUSTRON-TERA-GSI) на стадії проектування. Це небажання більш енергійного початку клінічного застосування легких іонів є наслідком не тільки необхідності в суттєвих первинних капіталовкладеннях, але також невпевненості, висловлюваної клініцистами, відносно того, що очікувана користь легких іонів в порівнянні з іншими типами радіаційного випромінювання не може повністю реалізуватися в клінічних випробуваннях.

4.2. Клінічні випробування з протонами

Не зважаючи на те, що пристрій для застосування протонів для лікування пухлини є не першим, Harvard Cyclotron Laboratory (HCL), в співпраці з Massachusetts General Hospital (MGH), провели лікування найбільшої кількості пацієнтів (до цього часу більше 7000) і набули найбільшого досвіду в даній сфері [5, 4b, 7b, 7c, 13, 14, 11b, 11c]. Результати є настільки обнадійливими, що новий пристрій, також циклотрон, але з більш високою енергією, буде приведений в дію в MGH, в 1998 році. Патології, які піддавали лікуванню протонними пучками, стосуються декількох категорій з певною мірою пріоритету, починаючи з патологій, близьких до високо життєво важливих структур, де переваги протонів були виразно продемонстровані і не потрібно додаткових досліджень; до другої групи належать патології, що характеризуються переважно локальним розвитком, де локальний контроль забезпечує більшу імовірність лікування, ніж використання традиційного радіаційного випромінювання. Нарешті, протони можна використовувати для паліативного лікування локальних розгорнутих пухлин з дуже поганим прогнозом. У HCL/MGH найбільшу групу пацієнтів складали пацієнти, яких лікували від пухлин ока, особливо від увеальних меланом. Лікування було високоуспішним відносно локального контролю, збереження ока і збереження зору. Також було проведене лікування великої кількості пацієнтів з хондромами і хондросаркомаами шийного відділу хребта і основи черепа. У той час як кінець при використанні традиційної променевої терапії і/або хірургічної операції для цих пухлин дуже часто є летальним, комбіноване фотонне/протонне лікування

привело до високого рівня локального контролю і дуже хороших показників тривалості виживання. Аналогічно, обнадійливі результати були досягнуті за допомогою комбінованого фотонного/протонного лікування раку передміхурової залози, в той час як лікування деяких внутрішньочерепних пухлин було значно менш успішним.

Інший важливий центр в США для лікування злоякісної пухлини протонами знаходиться в Loma Linda, як повністю спеціалізоване обладнання [11d]. Воно являє собою синхротрон з енергією 250 MeV, введений в експлуатацію в 1990, де провели лікування більше 2000 пацієнтів. Піддані лікуванню анатомічні області включають головний мозок, голову і шию, хребет, задню частину черевної порожнини і таз. У більшості пацієнтів був діагностований рак передміхурової залози. Разом з установкою MGH, синхротрон Loma Linda з його трьома платформами і одними фіксованими пучок будуть протягом тривалого часу на першому плані застосувань пучка протонів при лікуванні злоякісної пухлини.

У Paul Scherrer Institute (PSI) в Вільдгофені, Швейцарія, до цього часу провели лікування за допомогою протонів більше 2000 пацієнтів, більшу частину яких лікували від пухлин ока за допомогою пучка циклотрона 72 MeV [2, 7d, 11e, 11f]. Результати були чудовими, порівнянними з лікуванням енуклеацією, але з перевагою збереження ока і прийнятною гостротою зору, навіть у несприятливих випадках великих пухлин. Існують плани по розширенню застосування пучків протонів з використанням циклотрона 590 MeV в PSI; енергію буде необхідно знизити для відповідності необхідному діапазону, навіть для обробки глибоко розташованих пухлин. Передбачається, що об'єм пухлини буде скануватися в трьох вимірюваннях, зміщаючи пік Бреґга в подовжньому напрямку з використанням ряду пристроїв для зміщення діапазону, згинаючи за допомогою магніту пучок в одному перпендикулярному напрямку і повільно переміщуючи пацієнта в іншому.

The Proton Medical Research Center в Цукубі, Японія [4c] сконцентрував свої зусилля на лікуванні торакоабдомінальних пухлин - акцент, відмінний від інших схожих центрів. До теперішнього часу провели лікування приблизно 500 пацієнтів, з використанням пучка синхротрона 500 MeV, що слабшає до 250 MeV. Внаслідок відносно невеликої кількості випадків на кожний тип пухлини, результати не є інформативними, однак існують дані, що при первинних злоякісних пухлинах стравоходу, легені і печінки може бути корисним поліпшений фізичний розподіл дози пучка протонів, при застосуванні або окремо, або в комбінації з фотонами.

Існувала активна програма по протонній терапії в Росії з 1969 року, головним чином в Institute for Theoretical and Experimental Physics (ITEP) (Інститут теоретичної і експериментальної фізики) в Москві [4d, 11g]. Було проведене лікування близько 3000 пацієнтів з широко варіюючими областями пухлин, багато які з яких були на неоперабельній стадії, з використанням пучка протонів 70-200 MeV з синхротрона ITEP. Хоч кількість випадків на область була невеликою і, таким чином, статистика недостовірна, результати для деяких пухлин були у великій мірі обнадійливими, добре відповідаючи клінічним випробуванням в інших центрах. Основною складністю клінічної роботи в Росії була відсутність спеціалізованого обладнання; медичне застосування звичайно мало значно більш низький пріоритет в розкладі роботи пристрою. Однак перспективи нещодавно підготовленої програми розвитку лікарняного обладнання є не дуже хорошими внаслідок економічної ситуації в Росії на даний час.

4.3. Клінічні випробування з легкими іонами

Незважаючи на очікувані переваги радіаційного опромінення легкими іонами, внаслідок їх кращої фізичної вибірності і внаслідок додаткових радіобіологічних ефектів, у всьому світі проведено дуже мало клінічних випробувань з надто обмеженою кількістю пацієнтів. Якщо виключити з розгляду випробування з ядрами гелію (ядра гелію мають характеристики, схожі з протонами, тобто вони являють собою радіаційне опромінення з низькою LET), до цього часу провели лікування тільки приблизно 500 пацієнтів, або іонами неону, або іонами вуглецю. Перша робота була проведена в Lawrence Berkeley Laboratory, в період між 1979 і 1992 роками, коли більше 300 пацієнтів було піддано опроміненню іонами неону з установки беватрон; установка була незабаром після цього закрита і подальших випробувань не проводили [15, 16, 7e, 4e, 4f, 11h]. Найчастіше використана енергія іонів неону становила 585 MeV/a.o.m., що достатньо для проникнення в найбільш глибокі пухлини. Більшість пацієнтів вибирали лікування іонами неону, оскільки традиційні режими лікування були неефективними (неоперабельні пухлини, пухлини, що не відповідають на традиційне радіаційне опромінення). Цей факт робить порівняння більш важким, оскільки випадки, що легко піддаються лікуванню, з більш сприятливим кінцем були виключені. Задачею цих випробувань була розробка способів планування і забезпечення лікування, дослідження відповіді різних пухлин і оцінка гостроти і пізньої токсичності опромінення неоном. Перелік підданих лікуванню пухлин є довгим і, таким чином, кількість пацієнтів була дуже невеликою для хорошої статистики. Проте, іони неону,

мабуть, забезпечують потенційно поліпшені показники локального контролю і виживання для ряду типів пухлин; результати узгоджуються з результатами, одержаними для іншого радіаційного випромінювання з високою LET, такого як нейтрони. Поліпшені показники контролю і виживання були досягнуті для пацієнтів з пухлинами навколоносової пазухи, деякими пухлинами слинних залоз, карциномами жовчних проток, деякими саркомами м'яких тканин і кісток і розгорнутими карциномами передміхурової залози; в деяких випадках показники в два рази перевищували показники для фотонів. Вихід лікування інших типів пухлин, таких як деякі пухлини головного мозку, меланоми, розгорнуті пухлини голови і шиї, злоякісні пухлини легені, стравоходу, шлунка і підшлункової залози, був не краще, ніж у випадку традиційної терапії, що звичайно означає, що він був несприятливим. Висновок випробувань LBL полягав в тому, що променева терапія іонами неону забезпечує клінічно допустимий режим лікування для деяких окремих злоякісних пухлин людини, з поліпшеними результатами в порівнянні з традиційною терапією фотонами. Очікують, що кращі результати з меншими побічними ефектами можуть бути досягнуті за допомогою поліпшеної, більш узгодженої системи доставки пучка, ніж використовувється в LBL.

Хоч всім пацієнтам, яких лікували в LBL легкими іонами (що включають гелій), проводили терапію іонами неону, цей вибір, мабуть, не є найкращим. Іони вуглецю мають ознаки радіобіологічного розподілу дози, які мають переваги в порівнянні як з протонами, так і з іонами неону. Хоч фізична вибірність є схожою для всіх цих частинок, іони вуглецю мають характеристики високої LET і, в порівнянні з іонами неону, більш низької дози в області плато і меншої фрагментаційної хвостової частини за межами мішені. На двох установках, де використовують легкі іони (або скоро будуть їх використовувати) було вирішено сконцентрувати випробування на іонах вуглецю, хоч діапазон доступних частинок є значно більш широким. Перша установка знаходиться в Чибі, де клінічні випробування проходять з 1994 року і приблизно 200 пацієнтів було піддано лікуванню іонами вуглецю [7f, 17, 18a, 11i]. Проведене лікування і буде проведене лікування широкої множини пухлин, включаючи деякі глибоко розташовані пухлини, які не відповідають добре на неонові пучки. Для визначення відповіді пухлини і токсичності для нормальних тканин, пацієнтів ретельно відбирають згідно з рядом критеріїв; вибирають локальні розгорнуті і/або неоперабельні локалізовані карциноми. Для областей голови і шиї вибирають локально розгорнуті, рецидивуючі або стійкі до променевої терапії пухлини, які не піддаються лікуванню іншими способами лікування; вибрані для лікування пухлини головного мозку являють собою злоякісну гліому і астроцитому, хоч інші області включають неоперабельні пухлини легені, первинні пухлини печінки, рак шийки матки, рак передміхурової залози, рак стравоходу і неоперабельні саркоми кістки і м'якої тканини. На першій фазі передбачається застосовувати консервативні дози, нижче доз, переносимих здоровими тканинами; надалі дозу будуть підвищувати з невеликим кроком. Цей підхід виправданий внаслідок необхідності встановлення належних протоколів лікування і внаслідок високих значень коефіцієнта RBE для деяких тканин, таких як центральна нервова система, яку необхідно берегти настільки, наскільки це можливо. Попередні результати показують, що значне ураження здорових тканин відсутнє і що терапія іонами вуглецю є перспективним способом лікування злоякісної пухлини. Планується продовження випробувань, з розширенням в кінцевому результаті діапазону іонних частинок до кремнію або аргону (для пухлин, розташованих ближче до поверхні), в надії визначити належну роль іонів в променевої терапії.

У дослідницькому комплексі важких іонів GSI в Дармштадті (Німеччина) проводиться експериментальна програма по лікуванню злоякісної пухлини тривалістю п'ять років, яка включає приблизно 350 пацієнтів [18b, 11j]. Основною задачею програми є тестування нового, найбільш вдосконаленого способу доставки пучка з використанням двовимірного магнітного растрового сканування, пов'язаного з активним модулюванням енергії прискорювача. Іонізаційна камера перед пацієнтом вимірює кількість іонів в конкретній точці об'єму пухлини і контролює швидкість сканування. Після успішного завершення клінічних випробувань планується розробити і сконструювати обладнання для лікарень.

5. Типи прискорювачів для лікування легкими іонами

5.1. Циклотрони

Циклотрони являють собою пристрої з постійним магнітним полем і фіксованою частотою прискорювальної напруги. Інжекція пучка з джерела іонів, його прискорення в пристрої і ежекція являють собою безперервний процес; пучок, що виходить, має фіксовану енергію і його інтенсивність також може бути постійною, що може мати перевагу при скануванні пухлини. Хоч циклотрони, що доставляють пучки протонів з енергією аж до 230 MeV, вже були промислово розроблені для роботи в лікарняних умовах, їх застосування як прискорювачів легких іонів є не повністю здійсненним. Енергія на нуклон, необхідна для однакової глибини проникнення, є

більш високою, також відношення заряду до маси іонів в порівнянні з протонами є більш низьким; внаслідок цих факторів, стандартна конструкція циклотрона легких іонів для лікування злоякісної пухлини повинна мати надмірно великий магніт. Єдиний циклотрон, в рівній мірі продуманий для легких іонів, був частиною на даний час припиненого проекту European Light Ion Medical Accelerator (EULIMA). Для зменшення великого розміру і маси стандартного магніту, для EULIMA була продумана і розроблена надпровідна конструкція з однією котушкою, що має зовнішній радіус тільки 2,32 м. Однак циклотрон не був переважним для цієї установки внаслідок того, що необхідна надпровідна технологія була у високій мірі складною і не виправдовувала інші переваги циклотрона.

5.2. Лінійні прискорювачі

Загальноприйняті лінійні прискорювачі звичайно являють собою пристрої з дуже низьким коефіцієнтом використання, що доставляють високі струми пучків іонів короткими імпульсами (тривалістю приблизно мілісекунди), часто для інжекції в прискорювач наступного ступеня, такий як синхротрон. Вони можуть приймати і прискорювати іони, що мають певне відношення заряду до маси і доставляти пучок з енергією, фіксованою або, в кращому випадку, змінною з великими стрибками. Хоч ефективність виводу близька до 100%, на даний час не існує лінійних прискорювачів, використовуваних для терапії, як протонами, так і легкими іонами (було запропоновано використовувати невелику фракцію протонного пучка з лінійного прискорювача 200 MeV Brookhaven National Laboratory для лікування злоякісної пухлини, однак було вирішено не починати). Лінійні прискорювачі являють собою пристрої, що вимагають великого простору, їх конструювання і обслуговування є дорогими, і характеристики пучка є не найбільш сприятливими для променевої терапії. Вдосконалені характеристики (більш широкий спектр типів іонів, більш високий коефіцієнт використання, деяка гнучкість в енергії на виході, зменшений розмір) можуть бути досягнуті з використанням надпровідних резонаторів, однак це також є складною технологією, яка не зовсім придатна в лікарняних умовах.

5.3. Синхротрони

Синхротрон являє собою імпульсний прискорювач, з частинками, що рухаються по замкненій, практично круговій траєкторії, де магнітне поле і частота прискорювальної напруги варіюють за часом по мірі збільшення енергії частинок. Частота імпульсів синхротрона складає порядку 1 за секунду або менше, за винятком дуже великих пристроїв, і коефіцієнт використання може складати до 50%. Енергія пучка, що виходить, залежить від кінцевої величини магнітного поля, і вона може змінюватися від імпульсу до імпульсу, що робить цей тип пристрою дуже добре придатним для сканування глибини шляхом модулювання енергії пучка. Незважаючи на те, що інтенсивність пучка, що виходить, нижче, ніж у циклотрона або лінійного прискорювача, шляхом належного проектування її можна зробити досить високою для будь-яких типів іонів і для лікування пухлин на будь-якій глибині. Інші параметри пучка, що виходить, такі як випромінювальна здатність, розкид по енергії або тимчасова структура, також можна підбирати згідно з потребами системи доставки пучка. Внаслідок цих переваг, гнучкості енергії на виході і типу іонів, достатньої інтенсивності, надійної роботи і помірного розміру і вартості, синхротрон являє собою переважний для вибору пристрій у всіх проектах для лікування злоякісної пухлини легкими іонами.

6. Обладнання для легких іонів, існуюче і майбутнє

6.1. Історія: програма BEVALAC

Незважаючи на те, що перше прискорення іонів важче гелію було проведене в 1971 році, клінічних випробувань довелося очікувати до 1975 року для завершення комплексу BEVALAC, який складається з синхротрона беватрон і лінійного прискорювача SuperHILAC, що служить як його інжектор. Джерела пучка в цьому обладнанні є загальними для досліджень по ядерній фізиці і біомедичних досліджень. Було дві камери для лікування, в обох з яких використовувалися горизонтальні пучки. Спочатку для розсіювання пучка використовували розсіювальну систему з двома плівками фольги, однак було важко добитися однорідного поля діаметром більше 20 см без значного погіршення властивостей пучка. У 1983 році була встановлена магнітна система хитної частоти, яка складається з двох перпендикулярних дипольних магнітів і доставляє пучок у вигляді набору концентричних кіл, радіуси яких контролювалися амплітудою струму магнітної котушки. Згодом була розроблена більш вдосконалена растрова скануюча система і була введена в експлуатацію безпосередньо перед зупиненням обладнання в 1993 році. Ретроспективно, основними недоліками програми BEVALAC були труднощі використання пристрою для двох різних програм з двома різними вимогами, досить висока вартість роботи, не оптимізовані для медичних застосувань характеристики пучка і відносно висока зустрічальність перебоїв, які неприйнятні для повсякденної променевої терапії.

6.2. Протонний синхротрон Loma Linda

Незважаючи на те, що цей пристрій не був призначений для легких іонів, огляд існуючих установок починається з протонного синхротрона в University at Loma Linda, оскільки він являє собою перший синхротрон, сконструйований для лікарні і використаний виключно для медичних застосувань [4g, 11k]. Інженерне проектування і виготовлення прискорювача і систем для передачі пучка було проведене Fermi National Accelerator Laboratory (Fermilab), починаючи з середини 1986 року. Максимальна вибрана енергія становила 250 MeV, що достатньо для лікування навіть найглибших пухлин. Дуоплазмотронне джерело протонів подає радіочастотний квадруполь (RFQ) 2 MeV, який служить як інжектор для синхротрона. Пристрій є м'яко фокусуючим, що робить його більш простим, однак він може мати обмежену інтенсивність. У 1990 році провели лікування першого пацієнта, і відтоді обладнання було повністю введено в роботу і включало три камери з платформами і одну камеру з фіксованим (горизонтальним) пучком. Робота самого пристрою була у високій мірі задовільною, вона була стабільною, надійною і відтворюваною. Було б дуже цікаво порівняти досвід на цій установці з новою циклотронною установкою MGN, яка скоро почне працювати, щоб побачити, чи достатній один підхід при конструюванні протонної установки або потрібно дотримуватися обох. Для порівняння, можна згадати, що синхротрон Loma Linda може прискорювати більш важкі частинки, такі як повністю піддані електронному захопленню іони з гелію аж до, можливо, неону, однак зі значно більш низькою інтенсивністю і кінцевою енергією трохи нижче MeV/a.o.m., що може бути недостатнім навіть для опромінення пухлин, дуже близьких до поверхні.

6.3. Установка HIMAC (Чиба)

Медичний прискорювач важких іонів в Чибі (HIMAC) являє собою перший і єдиний прискорювач легких іонів в світі, який сконструйований спеціально для медичних і радіобіологічних застосувань [7g, 7h, 7i, 19, 18c]. Параметри пристрою були встановлені досить широко для охоплення можливих майбутніх потреб для більш важких типів іонів і більш високої максимальної енергії. Діапазон доступних іонів, таким чином, складав від гелію до аргону, і вибрана максимальна енергія становила 800 MeV/a.o.m. для кремнію, що достатньо для проникнення на глибину 30 см (для іонів аргону максимальна енергія становить 700 MeV/a.o.m., що достатньо для їх оптимального застосування - лікування пухлин поблизу поверхні). Необхідна інтенсивність пучка була визначена, виходячи з рівня дози 5 Гр/хв., для розміру поля діаметром 22 см. Цей рівень дози вимагає інтенсивності в діапазоні від $2,7 \times 10^8$ частинок за секунду (pps) для аргону до $1,2 \times 10^{10}$ pps для гелію; для вуглецю, який на даний час використовують для клінічних випробувань, необхідна інтенсивність становить 2×10^9 pps. Синхротрон являє собою єдиний прискорювач, здатний задовольняти потреби в такому широкому діапазоні типів іонів, інтенсивності і енергії пучка. Для досягнення такої гнучкості і збільшення надійності установки, було вирішено сконструювати два синхротронних кільця, одне над іншим. Верхнє кільце було призначене для дещо більш низької енергії, максимум 600 MeV/a.o.m., і воно доставляє вертикальний пучок в дві камери для лікування і горизонтальний пучок в камеру для радіобіологічних досліджень. Нижнє кільце доставляє горизонтальний пучок при повній енергії 800 MeV/a.o.m. в дві камери для лікування, а також пучок для загальних досліджень. Внаслідок значно більш високої стійкості легких іонів, що підлягають застосуванню в терапії, в порівнянні з протонами (для того ж магнітного поля радіус вигину повинен бути більшим на коефіцієнт приблизно 4 для найбільш важких іонів і найбільш високої енергії), платформи для легких іонів повинні бути більшими на схожий коефіцієнт і, найчастіше, вони не передбачаються для застосування в установках для легких іонів.

Докладна схема і розташування елементів інжектора визначалися параметрами пучка доступних джерел іонів. У інжекторі використовується два джерела іонів, джерело Пеннінга з гарячим катодом, придатним для іонів від гелію до неону, і електронне циклотронне резонансне (ECR) джерело іонів для елементів аж до аргону. На даний час здійснюється установка модернізованого ECR-джерела іонів для забезпечення установки з ще більш важкими іонами, такими як Fe. Ці два вибраних джерела не продукують повністю піддані електронному захопленню іони, що необхідно для прискорення в синхротроні HIMAC; іони спочатку повинні бути прискорені до енергії, досить високої для досягнення ефективного електронного захоплення до голих ядер. Першу стадію прискорення проводять в радіочастотному квадрупольному (RFQ) прискорювачі, сконструйованому для прийому іонів в стані низького заряду (відносне відношення заряду до маси $q/m > 1/7$); таке низьке значення відношення q/m призначає, щоб RFQ був дуже довгим ($l = 7,3$ м), що ускладнює конструювання. Енергія на виході RFQ все ще не є достатньо високою для досягнення повного електронного захоплення, і іони подаються в лінійний прискорювач типу Alvarez довжиною 24 м, де їх енергія підвищується до 6 MeV/a.o.m.; цього достатньо для досягнення високої фракції голих ядер, коли пучок проходить

через тонку вуглецеву захоплюючу електрони фольгу. Розмір кільця, головним чином, визначається кінцевою максимальною енергією іонів, і в HIMAC окружність становить 130 м. Фокусування є жорстким, по типу розділених функцій. Максимальне дипольне магнітне поле становить 1,5 Т, з часом наростання аж до 2 Т с⁻¹. Частота повторень може варіювати між 0,3 і 15 Гц, з плоскою вершиною аж до 400 мс. Для прискорення більш важких іонів (Fe), два кільця можуть працювати каскадно.

Система доставки пучка є стандартною, з двома перпендикулярними дипольними магнітами хитної частоти, що охоплюють необхідне цільове поле, розсіювачем для досягнення більш плавного розподілу дози по ширині, гребінчастим фільтром для розширення розсіювання імпульсу, і, таким чином, піка Брегга, і пристроєм для зміщення пробігу для зміни енергії пучка. Хоч енергія синхротрона, в принципі, може варіювати від імпульсу до імпульсу, необхідне обладнання і регулюючі пристрої ще не встановлені, і енергію змінюють за допомогою пристроїв для зміщення пробігу. Максимальний розмір поля становить 15×22 см².

Установка в Чибі є частиною національної програми по боротьбі зі злоякісними пухлинами, розробленої в 1984 році. Конструювання почалося в 1988 році, пристрої були введені в роботу в 1993 році, і клінічні випробування почалися на наступний рік. Вартість установки була високою, більше 300 мільйонів доларів (M\$), з щорічними експлуатаційними витратами 45 M\$. Вся система працює добре, надійно і відтворювано; на даний час, найбільш важливий проект по удосконаленню стосується видалення пульсацій і флуктуацій в пучку, що виходить.

6.4. Установка GSI

Застосування легких іонів з GSI-синхротрона SIS в променевої терапії розглядалося під час проектування самого пристрою, однак для реалізації довелося очікувати початку 1990-х років [18b, 4h, 20a, 18d]. У цей час вже був одержаний деякий досвід в LBL на його установці BEVALAC, що демонструє поліпшені результати при лікуванні декількох пухлин в порівнянні з традиційним радіаційним випромінюванням. Незважаючи на те, що легкі іони, які являють собою радіаційне випромінювання з високою LET, повинні мати певні переваги відносно протонів з низькою LET, клінічні результати LBL не повністю це підтвердили; як одне з можливих пояснень, було передбачено, що система для доставки дози в LBL дозволила суттєвій частині цього радіаційного випромінювання з високою LET накопичуватися поза пухлиною, таким чином, обмежуючи дозу в самій пухлині. Задачею програми GSI була розробка найкращої можливої узгодженої системи для доставки дози і тестування ефектів легких іонів в таких умовах. Сам пристрій був призначений не для медичних застосувань, а для одержання всіх іонів аж до урану для досліджень ядерної фізики. Кільце є досить великим, і максимальна енергія досягає 2 ГеВ/а.о.м. для частинок з q/m=0,5 або 1 ГеВ/а.о.м. для урану. Витік в пучку іонів може складати аж до 1-2 секунд. Задачею нещодавнього удосконалення було збільшення інтенсивності для обмеження об'ємного заряду кільця, однак для лікування пухлини вже достатньо вихідної інтенсивності легких іонів. Лінійний прискорювач UNILAC служить як інжектор в кільце; це було логічним рішенням, оскільки UNILAC вже доступний і знаходиться в робочому стані.

Серед двох основних підходів при конструюванні системи для доставки пучка, був вибраний спосіб активного розширення пучка. Інший підхід, пасивна система, має нестачу опромінення суттєвої частини здорових тканин навколо пухлини потенційно летальними іонами з високою LET. У пасивній системі співвідношення доз в пухлині і оточуючих тканинах можна підвищувати шляхом ретельного планування кількості модулів формування пучка для кожного пацієнта, залежно від форми пухлини і енергії пучка для конкретного шару мішені; цей процес є вимогливим і дорогим. Велика кількість зусиль була прикладена до досліджень активних систем в GSI. У принципі, ця система є простою: оброблюваний об'єм розділяється на сектори рівної товщини і кожний шар опромінюється по окремоті шляхом переміщення пучка вздовж його поперечного перерізу. Форми послідовних шарів можуть абсолютно відрізнятися одна від одної. Таким чином, з використанням активної доставки пучка можливе лікування пухлин будь-якої форми. Контроль енергії пучка для відповідності глибини зрізу проводять модулюванням параметрів прискорювача і лінії передачі пучка.

Для бічного сканування пучком вздовж шару передбачено два різних способи, растрове і воксельне сканування. При растровому скануванні, пучок переміщається безперервно над шаром, і швидкість переміщення коректується згідно з необхідною дозою для конкретної точки. При воксельному скануванні, пучок залишається на одній точці досить довго для доставки необхідної дози, потім він вимикається і переміщається до наступної точки. При практичному здійсненні, не існує фундаментальних відмінностей між цими двома способами і обидва вони здатні забезпечувати належний розподіл дози. Незважаючи на те, що рух пучка вздовж шару в принципі є питанням контролю елементів лінії передачі пучка для відповідності формі шару,

значно більш важкою є доставка необхідної дози в кожний об'ємний елемент. По-перше, пучок з його енергією, скоректованою для поміщення піка Брега на дистальний шар, буде доставляти дозу, хоч і більш низьку, у всі шари, більш близькі до поверхні. Для дози, що підлягає доставці в будь-який наступний шар, необхідно враховувати те, що було накопичено раніше. По-друге, легкі іони піддаються фрагментації при проходженні через речовину і більш легкі фрагменти можуть мати більш глибоке проникнення, доставляючи певну дозу за межі піка Брега, тобто в здорові тканини позаду пухлини (фіг. 6). По-третє, відносна радіобіологічна ефективність буде дуже складною функцією з багатьма параметрами, такими як енергія частинок, ядерна фрагментація і властивості різних тканин; її необхідно оцінювати найкращим можливим чином для визначення того, яку дозу доставляти в кожний об'ємний елемент, а потім необхідно належним чином проінструувати систему для доставки пучка. Останньою проблемою, що залишилася, є вимірювання в процесі роботи дози, що доставляється в певну точку, з подальшим сигналом до переміщення пучка; для цієї мети використовують швидкі оперативні іонізаційні камери. Оперативний контроль розподілу дози має додаткову перевагу: система буде значно менш чутливою до пульсації або флуктуацій в інтенсивності пучка, що виходить, що є першочерговою задачею для пасивних систем.

Енергію пучка, що виходить, міняють шляхом варіювання параметрів пристрою; вибрана велика кількість фіксованих значень енергії, і відповідні параметри пристрою збережені в комп'ютері, для забезпечення зміни енергії від імпульсу до імпульсу. Підхід, вибраний GSI, очевидно, є найбільш сучасним і він повинен бути здатний коректувати дозу, що доставляється, згідно з формою пухлини при мінімальному пошкодженні здорових тканин. Через декілька років, коли будуть відомі перші результати, стане можливим порівняння не тільки пасивного способу, використовуваного в HIMAC з активним способом GSI, але також визначення того, чи забезпечує вдосконалена доставка дози очікувані переваги легких іонів.

Декілька років тому, як експеримент, в GSI був сконструйований медичний синхротрон для легких іонів. Максимальна енергія становила 480 MeV/a.o.m., для всіх типів іонів аж до неону; інтенсивність була вибрана досить низькою, 10^8 іонів неону за секунду, що привело до вакуумної камери меншого розміру. Розмір пристрою також був відносно невеликим, приблизно 50 м по окружності.

6.5. Установка COSY

Синхротрон з охолодженням і накопичувачем COSY, нещодавно введений в експлуатацію в Юліху, Німеччина, також був передбачений для медичних застосувань [20b, 11l]. Хоч протонний пристрій, головним чином, призначався для ядерної фізики, він повинен був бути здатний прискорювати легкі іони аж до неону. У максимальному магнітному полі, енергія легких іонів може бути схожою з енергією установки HIMAC, однак були б потрібні значні модифікації інжектора для розширення діапазону від протонів до легких іонів. Існує декілька областей досліджень, охоплюваних запропонованою медичною програмою, серед яких знаходиться порівняння активних і пасивних систем розширення пучків, обробка при фіксованій горизонтальній лінії проти обертової платформи і, як довгострокова задача, порівняння протонів і легких іонів. Оскільки це обладнання залишиться, головним чином, центром ядерної фізики, кількість пацієнтів буде обмежена приблизно до 100 чоловік на рік, якщо коли-небудь в майбутньому почнуться випробування.

6.6. Проект TERA

Проект TERA являє собою амбіційне дослідження у великій спільній роботі італійських інститутів, університетів і лікарень, з метою заснування італійського центра для адронної терапії [1, 21, 11m]. Первинна мета була згодом розширена до формування цілої мережі установок для адронного лікування злоякісної пухлини, званої RITA. Ця мережа буде складатися з онкологічного центра адронної терапії, пов'язаного з декількома центрами, присвяченими протонній терапії, і з іншими лікарнями. Дослідження привело до висновку, що для онкологічного центра найкращим варіантом є синхротрон, що служить для прискорення H^+ і легких іонів. На виході можуть генеруватися протони з діапазоном енергії від 60 до 250 MeV, шляхом електронного захоплення прискорених іонів H^+ . Те ж кільце можна удосконалити в майбутньому для прискорення повністю підданих електронному захопленню легких іонів аж до кисню, з енергією між 120 і 400 MeV/a.o.m. При роботі з іонами H^+ , за джерелом іонів буде іти RFQ з енергією на виході 2 MeV; потім пучок буде далі прискорюватися в лінійному прискорювачі аж до енергії 11 MeV і піддаватися інжекції в синхротрон. У випадку легких іонів, вибір джерела іонів має ключову важливість для конструювання самого інжектора. Було передбачено два джерела іонів, джерело іонів Пеннінга, що доставляє високі струми іонів, але в стані низького заряду, і ECR-джерело іонів з більш низьким виходом, але в стані більш високого заряду. Конструкція першого інжектора була основана на джерелі Пеннінга, що

доставляє іони O^{2+} ; за цим може йти RFQ для збільшення енергії до 250 кеВ/а.о.м. Кінцевий ступінь, синхротрон, вимагає інжекції повністю підданих електронному захопленню іонів, і іони кисню в стані низького заряду повинні бути попередньо прискорені до енергії, досить високої для досягнення повного електронного захоплення. Для проекту TERA, процес збільшення стану заряду може проходити в дві стадії. Після первинного прискорення в лінійному прискорювачі до енергії 850 кеВ/а.о.м., оптимальний стан заряду після електронного захоплення становить O^{6+} ; після цього буде йти додаткове прискорення до 3 МеВ/а.о.м., достатнє для хорошого виходу повністю підданих електронному захопленню іонів кисню. Ця схема є досить складною і не дуже ефективною, оскільки вона вимагає двосекційного лінійного прискорювача, де одна обдиральна фольга поміщена між секціями, а інша після другої секції. Хоч вихід оптимального стану заряду після захоплюючої електрони фольги значно нижче, ніж інтенсивність пучка до фольги, очікується, що вихідна потужність синхротрона буде достатньою для доставки необхідної дози пацієнту. Обидва інжектори, H^- для протонної терапії і інжектор легких іонів, вимагають приблизно однакового магнітного поля інжекції, що спрощує роботу. Розрахункові параметри максимального магнітного поля, необхідного для прискорення повністю підданих електронному захопленню іонів кисню до енергії 400 МеВ/а.о.м., становлять 1,4 Т; для максимальної енергії іонів H^- , що складає 250 МеВ, поле становить тільки 0,537 Т, що дозволяє достатнє прискорення з дуже малими втратами внаслідок електронного захоплення іонів H^- в магнітному полі. Запропонована структура являє собою структуру з сильним фокусуванням по типу розділених функцій, з окружністю приблизно 60 м. Частота повторення становить 2 Гц для роботи з H^- і 1 Гц для роботи з легкими іонами; плоска вершина становить 0,3 с.

Онкологічний центр був спроектований так, щоб в ньому було п'ять камер для лікування, з двома протонними платформами, здатними обробляти пучки 250 МеВ, однією камерою з повноенергетичними горизонтальними і вертикальними протонними пучками, однією камерою з двома низькоенергетичними горизонтальними пучками для лікування пухлин ока, голови і ший, і однією камерою, призначеною для терапії легкими іонами в майбутньому; також в ньому буде експериментальна камера для протонів і легких іонів. Коли він буде повністю в робочому стані, за рік можна буде лікувати приблизно 1000 пацієнтів. На цій стадії проекту передбачається як пасивні, так і активні системи для доставки пучків. Потрібно згадати, що як частина проекту TERA, також передбачаються інші варіанти прискорення протонів, такі як компактний синхротрон і компактний високочастотний лінійний прискорювач.

6.7. Проект Гіого

На доповнення до установки HIMAC, яка була введена в експлуатацію декілька років тому, в Японії конструюється інша установка для протонів/легких іонів. Вона являє собою проект прискорювача важких іонів управління префектури Гіого [7], введення в експлуатацію якого заплановане на 2001 рік. В установці будуть використовуватися протони, іони гелію і вуглецю, з енергіями аж до 230 МеВ/а.о.м. для протонів і гелію і аж до 320 МеВ/а.о.м. для вуглецю. Інтенсивність пучка була визначена, виходячи з вимоги для рівня дози 5 Гр/хв., що доставляється до об'єму мішені діаметром 15 см, і повністю розширеного модифікованого піка Брегга. Енергії пучків іонів забезпечать глибину проникнення 30 см для протонів і іонів гелію і 20 см для іонів вуглецю. Частота повторень синхротрона становить 1 Гц для протонів і 0,5 Гц для інших іонів з тривалістю інжекції 0,4 с. В установці буде п'ять ліній пучків, три для іонів гелію і вуглецю (одна горизонтальна лінія, одна вертикальна лінія і одна похила лінія під 45°) і дві протонні лінії з платформами. Для первинної роботи передбачається пасивна система для доставки пучка.

6.8. Ініціатива Med-AUSTRON

Ініціатива Med-AUSTRON була основана в 1995 році із задачею дослідити доцільність протонного і іонного центра для дослідження злоякісних пухлин в Австрії. Дослідження продовжуються в співпраці з організацією TERA, CERN і GSI, і результати будуть представлені на зустрічі, призначеній на жовтень 1997 року. Попередні параметри кільця трохи відрізняються від вихідного проекту TERA, хоч пристрій, проте, призначений для протонів і легких іонів. Легкими типами іонів, передбачуваних для цих досліджень, є вуглець (як на даний час використовують в установках в Чибі і GSI), з максимальною енергією 425 МеВ/а.о.м. Кільце має більший розмір окружності, 71 м, однак це збільшення розміру дуже незначно підвищує загальну вартість установки. На доповнення до досліджень виходу повільного пучка з синхротрона, також треба бути охопити декілька пов'язаних з цим питань, таких як стабільність пучка в ході інжекції і варіанти пасивної і активної доставки пучка.

6.9. Бустер BNL

У Brookhaven National Laboratory, Аптон, США, знаходиться лінійний прискорювач H^- 200 МеВ; нещодавно було запропоновано використовувати невелику частину пучка для протонної

терапії, однак від цього плану відмовилися внаслідок труднощів в складанні розкладу для двох застосувань, фізики високих енергій і медицини, без перешкоджання одного одному [10]. Інший прискорювач, синхротрон бустер, був спроектований і сконструйований, щоб служити як інжектор будь-яких типів іонів (від протонів до іонів урану) в синхротрон з жорстким фокусуванням (AGS). Максимальна енергія, а також інтенсивність пучка була визначена потребою кільця AGS і, крім того, релятивістського колайдера важких іонів (RHIC), що конструюється на даний час, і вони є більш ніж достатніми для будь-якого медичного застосування. Для легких іонів, таких як вуглець або кисень, бустер AGS здатний, з використанням існуючого тандемного інжектора Ван-де-Граафа, забезпечувати достатню інтенсивність пучка при будь-якій енергії, необхідній для лікування пухлини. Для інших типів іонів (азот, неон) будуть потрібні нове джерело іонів і інжектор замість тандемного. Існує проект застосування пучка бустера для радіобіологічних досліджень, що представляють інтерес для NASA, з іонами аж до заліза, однак в проект не було включене лікування пацієнтів. Шляхом додавання нового джерела іонів і інжектора, можна буде розширити діапазон параметрів бустера (типи іонів, енергія, інтенсивність) і змінювати їх від імпульсу до імпульсу. Перешкоджання основному режиму роботи бустера, який являє собою прискорення іонів для інжекції в AGS, буде мінімальним, оскільки для AGS і RHIC пучок буде вимагатися тільки частину часу.

7. Спеціалізована установка легких іонів для лікування злоякісної пухлини

7.1. Прискорювач

Аналіз параметрів пучка легких іонів, необхідних для лікування пухлини, показав, що з трьох типів прискорювачів, розглянутих в цьому звіті, тільки синхротрон здатний доставляти пучки різних частинок з енергією, що змінюється від імпульсу до імпульсу, і коефіцієнтом використання пучка, що виходить, який добре узгоджується або з пасивним, або з активним режимом доставки пучка [4i, 4j]. Циклотрон являє собою пристрій, призначений для фіксованої енергії, і, якщо потрібна більш низька енергія, необхідно використовувати пристрої для зміщення пробігу; це може приводити до погіршення властивостей пучка, однієї з найбільш важливих характеристик легких іонів. Традиційні проекти циклотронів при розширенні на легкі іони приводять до дуже великих і масивних пристроїв. Таким чином, необхідно передбачити надпровідні магніти. Навіть така технологія вимагає великих елементів і дуже складної конструкції, яка не повністю придатна для лікарняних умов. Лінійний прискорювач для енергій іонів, що представляють інтерес в терапії пухлини, являє собою дуже довгий і дорогий пристрій, хоч в принципі можливо конструювання лінійного прискорювача для маніпулювання з різними типами іонів і навіть для модулювання їх кінцевої енергії, існують інші недоліки, які перешкоджають цьому варіанту. З іншого боку, до цього часу був сконструйований ряд синхротронів з прийнятною вартістю, для різних цілей і широкого діапазону параметрів (типи іонів, енергія, коефіцієнт використання, тривалість плоскої вершини). Вони виявляють хороші, надійні і добре відтворювані експлуатаційні якості, і вони є переважними прискорювачами для терапії пухлин легкими іонами.

Конструкція решітки синхротрона була вдосконалена у високій мірі, і на даний час для даних параметрів пучка можна знайти конструкцію, близьку до оптимальної. У багатьох лабораторіях по всьому світу існує експертиза належного проекту, і в конструюванні може погодитися взяти участь промисловість, в співпраці з однією або декількома лабораторіями. Існуючі конструкції, такі як TERA або Med-AUSTRON, можуть служити як основа для будь-якої нової установки для легких іонів.

7.2. Джерела іонів

Однак існує один елемент прискорювача з деякою можливістю удосконалення. Ним є попередній блок, інжектор. Декілька причин вимагають, щоб в синхротроні відбувалася інжекція тільки повністю підданих електронному захопленню іонів. По-перше, ефективність прискорення залежить від стану заряду іонів, таким чином, розмір пристрою, його вартість і час для досягнення іонами кінцевої енергії також залежать від стану заряду; з цієї причини інжектор в синхротрон повинен продукувати повністю піддані електронному захопленню іони (голі ядра). Те ж правило застосовне до самого інжектора: більш високий стан заряду іонів, генерований в джерелі, приведе до більш ефективного прискорення і до меншого по розміру, більш простого і менш дорогого інжектора. Конструкція установки в Чибі ілюструє даний випадок: пучок з джерела іонів прискорюється в RFQ довжиною 7,3 метра, з подальшим лінійним прискорювачем довжиною 24 м, всі для забезпечення достатньої енергії частково підданих електронному захопленню іонів для ефективного повного електронного захоплення при інжекції в синхротрон. Другою, також важливою причиною є втрата іонів при зіткненнях з молекулами залишкового газу у вакуумній камері; вона буде найменшою для повністю підданих

електронному захопленню іонів.

7.2.1. Джерела іонів в стані низького заряду

Конкретним прикладом джерел іонів в стані низького заряду, а також джерела, все що часто використовуюваного в прискорювачах, є джерело іонів Пеннінга, або PIG (від Philips Ionization Gauge). Його принцип дуже простий, воно складається з двох катодів, поміщених на кожному кінці порожнистого циліндричного анода; електродна структура заглиблена в магнітне поле. Електрони, випромінювані з кожного катода, прискорюються електричним полем катода в порожнистий анод, де вони вловлюються і змушені робити множину коливань вздовж ліній магнітного поля, поки вони не зникають на аноді. Електрони з достатньою енергією іонізують частинки в об'ємі джерела, і в ньому створюється плазма. Джерела Пеннінга здатні продукувати величезні іонні струми в будь-якому елементі, однак в стані досить низької іонізації і з широким розподілом стану заряду; причиною першої з них є відносно низька різниця потенціалів між катодом і анодом, яку плазма в джерелі може підтримувати.

Стандартним підходом при конструюванні прискорювачів високоенергетичних іонів (наприклад, для лікування злоякісної пухлини), на основі джерел іонів в стані низького заряду, є вибір стану заряду з достатньою інтенсивністю, потім попереднє прискорення іонів до проміжного рівня і пропускання їх через тонку захоплюючу електрони (обдиральну) мішень. На виході з пристрою для електронного захоплення, стани заряду іонів є більш високими, ніж перед ним, однак їх спектр є більш широким; недоліками цього є той факт, що небажані стани необхідно відсортовувати, що приводить до суттєвого зниження інтенсивності. У деяких випадках процес необхідно повторювати ще раз, шляхом додаткового прискорення і остаточного електронного захоплення перед інжекцією в синхротрон, як було запропоновано для першого проекту TERA. Очевидно, що ця схема, хоч і основана на простому недорогому джерелі іонів, може бути більш дорогою відносно загального процесу самого прискорення.

7.3. Джерела іонів в стані проміжного заряду - ECR

Електронне циклотронний резонансне (ECR) джерело іонів також являє собою магнітну пастку електронів, де створюється плазма і підтримується в слабкому магнітному полі. Іонізацію проводять за допомогою швидких електронів в постадійному процесі, який приводить до збільшення середнього стану заряду іонів. Електрони нагріваються високочастотними електромагнітними хвилями, що надходять в плазму; в плазмі існує область, де частота хвилі знаходиться в резонансі з магнітним полем. ECR-джерела іонів широко використовували протягом декількох десятиріч, вони є надійними і простими в поводженні, хоч і значно більш дорогими, ніж, наприклад, джерело Пеннінга. Вони здатні генерувати проміжні стани заряду багатьох елементів, аж до урану, однак для медичного застосування має значення їх робота з легкими іонами. Найкращим продуктом іонів вуглецю або кисню в сучасних ECR-джерелах іонів є подібний гелію стан, із збереженням двох електронів, в той час як для більш важких іонів оптимальний стан заряду є більш низьким. Проте, ECR-джерело іонів для застосування в медичному прискорювачі може потребувати тільки однієї стадії електронного захоплення для одержання голих ядер, з кінцевим виходом, який по суті не відрізняється від джерела Пеннінга. Цей тип джерел іонів використовується або пропонується як альтернатива джерелам Пеннінга, наприклад, в Чибі або в проекті TERA. Робота по удосконаленню ECR-джерел продовжується в багатьох лабораторіях, однак сумнівно, що в найближчому майбутньому буде досягнутий достатній прогрес для одержання досить високого виходу повністю підданих електронному захопленню іонів.

7.4. Джерела іонів в стані високого заряду - EBIS

Електронно-променеве джерело іонів (EBIS) являє собою пристрій, де електрони і іони утримуються в комбінації електростатичного і магнітного полів. Магнітне поле є соленоїдальним і служить для стиснення і утримання електронного пучка з високою густиною струму. Негативний просторовий заряд електронів утримує іони по радіусу, в той час як система коаксіальних електродів утримує їх по осі за допомогою належним чином вибраної різниці потенціалів. Спосіб іонізації також є поетапним, охоплюючи швидкі електрони в пучку і обмежені іони. EBIS, в принципі, являє собою імпульсний пристрій, де процес починається з інжекції нейтральних частинок або іонів бажаного типу в стані дуже низького заряду. У ході періоду утримання, який може бути вибраний довільно, розподіл стану заряду обмежених іонів зміщується від більш низьких до більш високих значень; кінцевий розподіл залежить від густини струму електронних пучків і часу утримання. Ці два параметри можна легко коректувати так, щоб джерело було здатне продукувати будь-які іонні частинки в будь-якому стані заряду (наприклад, повністю підданий електронному захопленню уран). Для легких іонів аж до неону, вже досягнуті задовільні виходи голих ядер, в той час як для більш важких іонів, таких як аргон, вихід все ще є дуже низьким. Порівняння експлуатаційних характеристик ECR-джерела з EBIS

не є прямим: ECR-джерело, в принципі, являє собою пристрій, що доставляє певний струм, в той час як EBIS доставляє певний позитивний заряд, що залежить від параметрів електронного пучка і розміру пристрою. Таким чином, струм іонів з EBIS також залежить від вибраної величини тривалості імпульсу іонів, яка піддається корекції в певному діапазоні. Остання властивість EBIS робить це джерело у високій мірі придатним для інжекції в синхротрон, внаслідок того, що в кільце може здійснюватися інжекція дуже високого струму за короткий інтервал. На даний час робота над розробкою EBIS продовжується в декількох лабораторіях, і протягом декількох років повинен стати доступним простий пристрій, працюючий при кімнатній температурі, що доставляє іони з інтенсивністю, необхідною для медичних синхротронів. Основною перевагою EBIS є можливість продукції повністю підданих електронному захопленню іонів, аж до неону, з достатньою інтенсивністю, усуваючи, таким чином, необхідність в якому-небудь електронному захопленні перед інжекцією в синхротрон і роблячи інжектор коротким, простим і менш дорогим. Будь-яке джерело повністю підданих електронному захопленню легких іонів повинно бути в найвищій мірі чистим, щоб уникнути якого-небудь забруднення пучка, що виходить, іонами небажаних типів, що мають те ж відношення заряду до маси.

7.5. Інжектор

Найбільш просту конструкцію інжектора одержують, якщо джерело може доставляти повністю піддані електронному захопленню іони. На даний час, тільки EBIS здатний доставляти повністю піддані електронному захопленню іони з достатньою ефективністю, однак, якщо в майбутньому буде розроблений ECR зі схожими характеристиками, вибір буде здійснюватися між цими двома типами, причому інші характеристики будуть вирішальними відносно того, який з них використовувати. У будь-якому випадку, єдиним прискорювальним ступенем між джерелом і кільцем синхротрона буде тільки короткий RFQ, з енергією, досить високою для прискорення і ін'єкції необхідної кількості іонів. Усунення захоплюючої електрони фольги може зробити конструкцію більш простою, більш надійною і більш простою в поводженні.

7.6. Система для доставки пучка

Єдиною системою для доставки пучка, використовуваною на даний час на прискорювачах протонів і легких іонів для обробки пухлини, є система пасивного типу. Системи активного типу з модулюванням енергії прискорювача і растровим або воксельним скануванням пучка будуть протестовані в найближчому майбутньому на установці GSI. Хоч активні системи здаються більш складними, після розробки необхідної технології (пристрою контролю прискорювача, пристрою моніторингу і контролю інтенсивності пучка, пристрою сполучення між системою доставки пучка і пацієнтом) найбільш важливим елементом буде визначення точного розташування, форми і властивостей пухлини, а також властивостей тканин позаду пухлини. Знання властивостей здорових тканин має найважливіше значення не тільки тому, що вони будуть визначати, що відбудеться з пучком при проходженні до пухлини, а і тому, що вони будуть служити для оцінки дози, яка доставляється до здорових органів. Однак конструкція прискорювача повинна бути такою, щоб задовольняти вимогам або пасивної, або активної системи для доставки пучка.

8. Економічна ефективність терапії злоякісної пухлини легкими іонами

Існує два питання, враховуваних при оцінці економічної ефективності терапії злоякісної пухлини легкими іонами: вартість лікування пацієнта в порівнянні з іншими способами, що мають схожі перспективи для лікування злоякісної пухлини, і вартість лікування пацієнтів, для яких не існує інших (або кращих) режимів для лікування в порівнянні з вартістю інших зберігаючих життя процедур. У той час як перше питання є предметом економіки - як знайти найбільш економічно ефективно лікування, якщо доступно декілька способів зі схожим кінцем, друге питання межує з проблемою визначення того, чиє життя потрібно зберегти.

Один з найбільш ретельних аналізів вартості установки протонів/легких іонів був проведений для проекту TERA [21]; також доступні оцінки для декількох інших проектів [2, 3, 10]. Фаза I проекту TERA обмежується одержанням і застосуванням тільки протонів, в той час як додавання легких іонів аж до кисню вважається удосконаленням. Загальна вартість установки, згідно з оцінками, складає приблизно M\$ 50, причому удосконалення до легких іонів додає приблизно M\$ 7,5; це включає витрати на планування, збирання і введення в експлуатацію і 15% непередбачених витрат. Цікаво зазначити, що сам прискорювач вносить менше 20% в загальну вартість конструкції установки. Для оцінки вартості лікування пацієнта, в плані необхідно зробити декілька допущень; перше стосується кількості пацієнтів, яку можна лікувати на рік. Після первинного періоду, що становить два роки, і при роботі в дві зміни, можна лікувати приблизно 1000 пацієнтів на рік (ця кількість може бути збільшена шляхом додавання більшої кількості приміщень для лікування або шляхом роботи в три зміни, що є стандартним режимом роботи пристроїв ядерної фізики або фізики високих енергій).

Передбачаючи амортизацію протягом 25 років і включаючи витрати на роботу, оцінена вартість на пацієнта становила приблизно \$ 15000 для протонної терапії; терапія легкими іонами буде більш дорогою приблизно на 20%. Для німецького проекту оцінка є більш низькою. Якщо, замість цього, лікувати 1500 пацієнтів на рік, вартість може бути знижена відповідним чином.

5 Існує дві основних установки для протонної терапії в США, Loma Linda і Harvard Cyclotron Laboratory; їх витрати оцінюються в широкому діапазоні, від \$ 10000 до \$ 60000, залежно від кількості сеансів. На даний час в США установки легких іонів відсутні і не передбачається їх конструювання.

10 Нелегко порівняти ці витрати з іншими способами лікування злоякісної пухлини також внаслідок широкого діапазону вартості, від однієї країни до іншої і залежно від ступеня захворювання. У Німеччині середня вартість традиційної променевої терапії складає приблизно до \$ 5000, однак сучасне узгоджене лікування радіаційним опроміненням є більш дорогим; онкологічна хірургічна операція є більш дорогою, в середньому приблизно \$ 10000, і хіміотерапія є ще більш дорогою, аж до \$ 40000. У США структура витрат відрізняється, так що, наприклад, онкологічна хірургічна операція повністю може коштувати \$ 25000. Виходячи з цих даних випливає, що лікування протонною терапією приблизно в два рази дорожче традиційної променевої терапії, в той час як лікування легкими іонами може бути до трьох разів дорожче. Середня вартість фотонної терапії порівнянна з вартістю онкологічної операції, однак вони нижче, ніж для хіміотерапії. Однак існують інші фактори, які необхідно враховувати, такі як тривалість перебування в лікарні (яка, в деяких випадках, додає основний внесок в загальну вартість), загальний час лікування, якість життя і соціально-економічна дезорганізація життя і гостра і хронічна хворобливість. Коли всі ці фактори враховують, цілком може виявитися, що переважним може бути трохи більш дорогий спосіб, такий як променева терапія протонами або легкими іонами.

25 Нарешті, звертаючись до другого питання, потрібно враховувати вартість інших соціально і економічно прийнятних способів лікування, таких як трансплантація кісткового мозку, яка може коштувати до \$100000, і трансплантація серця, яка може коштувати до \$ 140000 для хірургічної операції окремо і, крім того, витрати декількох сотень тисяч на госпіталізацію і лікарські засоби. Остання процедура, тривале збереження життя, на даний час приблизно у 60% випадків обмежена не тільки вартістю самого лікування, але також і кількістю доступних органів. Однак ця проблема не входить в обсяг даного огляду.

9. Висновок

35 Легкі іони мають декілька різних характеристик, які, мабуть, забезпечують більш перспективне лікування деяких типів злоякісних пухлин, ніж інші типи радіаційного випромінювання. Їх фізична вибірність в доставці дози є дуже високою, з більш низьким розсіянням і підвищеним накопиченням енергії в кінці шляху. Радіобіологічні властивості, такі як знижена чутливість до фази клітинного циклу, більш низький коефіцієнт кисневого посилення і більш високі значення коефіцієнтів LET і RBE також здаються привабливими і переважними для лікування злоякісної пухлини. Аналізи, проведені для декількох проектів, показали, що існує ряд типів злоякісних пухлин, де легкі іони можуть забезпечити краще лікування або є єдиною перспективою для лікування і, таким чином, їх не можна вважати конкуруючими з традиційними способами, а потрібно вважати доповнюючими їх. Проте, кількість пацієнтів, підданих лікуванню до цього часу, є відносно дуже невеликою, і вона обмежується тільки двома установками, в Берклі і Чибі. Існує декілька причин для небажання впровадження цього нового типу радіаційного випромінювання як способу лікування злоякісної пухлини, і ми спробуємо указати їх.

50 Фактом є те, що, за винятком спеціалізованої установки в Чибі, всі інші прискорювачі, здатні продукувати енергетичні легкі іони, були сконструйовані для іншої мети і з іншими характеристиками, ніж необхідно для терапії. Діапазон цих параметрів (тип іонів, енергія, інтенсивність) звичайно є значно більш широким і конструювання і витрати на обслуговування є значно більш високими, ніж це прийнятно для медичних застосувань; є тенденція до того, що установки є складними і недостатньо надійними. Оскільки лікування пухлини не є їх головною метою, час, доступний для радіобіологічних досліджень і випробувань, обмежений. Установа в Чибі, при повній роботі, здатна забезпечувати необхідні пучки іонів і за декілька років буде накопичений цінний досвід, що стосується ефективності і переваг легких іонів. Нова установка в Гіого повинна бути робочому стані до 2001 року, і вона додасть дані для статистики. З цими двома установками, Японія зайняла ведуче місце в дослідженні переваг легких іонів. Європейські зусилля, хоч і дуже важливі для прогресу в даній галузі, сконцентровані на обмежених клінічних дослідженнях в GSI і на проекті TERA і ініціативі Med-AUSTRON. Якщо ці зусилля приведуть до конструювання спеціалізованої установки для легких іонів в Європі, це

також стане важливим кроком у визначенні доцільності застосування легких іонів при лікуванні злоякісної пухлини. У США на даний час зусилля не робляться, після закриття установки Bevalac. Єдиним прискорювачем, здатним продукувати легкі іони для лікування злоякісної пухлини є бустер в Brookhaven National Laboratory, однак на даний час не існує планів по застосуванню його пучків в медицині, хоч його, ймовірно, будуть використовувати для радіобіологічних досліджень.

Характеристики легких іонів, які роблять їх привабливими для лікування злоякісної пухлини, також є причиною того, що їх застосування є значно більш важливим і комплексним. Системи діагностики пухлин і доставки пучка стають дуже складними, також як і пристрої контролю прискорювача. Однак, після первинного капіталовкладення в розробку обладнання і програмного забезпечення прототипного пристрою, наступне покоління повинно стати достатньо простим для керування в лікарняних умовах. Результати досліджень GSI в системах контролю прискорювача і активної доставки пучка будуть дуже важливі для подальшої розробки.

Прогрес в застосуванні традиційних типів радіаційного випромінювання, включаючи протони, є значним, і доставка пучка перемістилася ближче до ідеального, узгодженого лікування. Це було приведено як довід проти впровадження нових типів радіаційного випромінювання при лікуванні пухлини. Однак ніколи не передбачалося, що легкі іони замінять способи, які вже досягли чудових результатів, і вони призначені для спроби лікування випадків, коли інші способи дають невелику надію або не дають її. Для того, щоб виправдати або спростувати очікування, основані на фізичних і радіобіологічних властивостях, необхідно розширити дослідження і клінічні випробування, щоб поліпшити статистику.

Нарешті, існує питання економічної ефективності в порівнянні з іншими способами. Знов, може бути справедливим, що лікування традиційним радіаційним випромінюванням є менш дорогим, ніж лікування легкими іонами, однак в цьому випадку доводи є такими ж, як і приведені вище: якщо лікування легкими іонами є значно кращим або єдиним способом, доступним для певних областей пухлини, тоді вартість повинна мати другорядне значення, враховуючи інші більш дорогі, однак зберігаючи життя процедури.

На закінчення, для такої загальної медичної проблеми як злоякісна пухлина, важливо дослідити всі шляхи для досягнення лікування. Радіаційне опромінення легкими іонами забезпечує можливість удосконалення існуючих способів, однак кількість пацієнтів все ще є дуже малою для забезпечення рішення про користь і переваги. У даній ситуації, не можна чекати, що будуть доступні засоби для початку конструювання нових установок крім тих, що наведені вище. Таким чином, важливо, щоб вже існуючі установки, включаючи установки, сконструйовані для іншої мети, використовувалися настільки, наскільки це можливо, для радіобіологічних досліджень і клінічних випробувань обмеженої кількості областей пухлини, де інші способи не діють або є не дуже успішними; для досягнення бажаних результатів буде необхідна міжнародна співпраця.

Вдячність

Ця робота проведена при сприянні U.S. Dept. of Energy. Автор глибоко вдячний за щедрість Rockefeller Foundation, що надав йому резиденцію в Bellagio Study and Conference Center для написання звіту. Професор U. Amaldi люб'язно дозволив використовувати фігури з посилання 1. Також автор дякує за обговорення і поради від Dr. J. Sisterson, Harvard Cyclotron Laboratory.

Посилання:

1) The TERA Project and the Centre for Oncological Hadrontherapy, INFN-LNF-Divisione Ricerca, Frascati (Italy), eds. U. Amaldi and M. Silari, July 1994;

2) E. Pedroni in Proc. Fourth European Particle Accelerator Conference EPAC 94, World Scientific Publishing Co. (1994), page 407;

3) Schwartz L.H. et al., Bull. Cancer/Radiotherapie 82 (1995) 365;

4) Ion Beams in Tumor Therapy, ed. Linz U., Chapman & Hall (1995), papers: a) Linz U., p. 15; b) Munzenrider J.E., p. 95; c) Tsujii H. et al., p. 127; d) Minakova E.I., p. 106; e) Lillis-Hearne P.K. and Castro J.R., p. 133; f) Levy R.P. et al., p. 142; g) Slater J.M. et al., p. 319; h) Kraft G., p. 341; i) Alonso J.R., p. 171; j) Mandrillon P., p. 181;

5) Bonnett D.E., Phys. Med. Biol. 38(1993) 1371;

6) Wambersie A., in Hadrons in Radiation Therapy, Proc. European Heavy Particle Therapy Group Meeting, Orleans, May 1995; Bull. du Cancer/Radiotherapy 83 (1996) 68;

7) Proc. NIRS Int. Seminar on Appl. of Heavy Ion Accelerator to Radiation Therapy of Cancer, eds. T. Kanai and E. Takada, Nat. Inst. of Radiological Sciences, Japan (1994), papers: a) Ando K. et al., p. 32; b) Smith A. et al., p. 50; c) Jongen Y., p. 59; d) Pedroni E., p. 259; e) Blakely E.A. and Castro J.R., p. 149; f) Tsujii H. et al., p. 212; g) Kawachi K., p. 10; h) Yamada S. et al., p. 13; i) Ueda

- K. et al., p. 19; j) Itano A., p. 88;
- 8) Alonso J., in Proc. 1995 Particle Accelerator Conference, IEEE Service Center, p. 58;
- 9) Amaldi U., in Proc. XVIII Int. Linear Accelerator Conf, CERN, Geneva (1996), p. 605;
- 10) Proton Therapy Facility at BNL, Report to the BNL Director, March 1995 (unpublished);
- 5 11) Proc. First Int. Symp. Hadrontherapy, Como (Italy), October 1993, eds. Amaldi U. and Larsson B., Elsevier (1994), papers: a) Gademann G., p. 59; b) Munzerider J.E., p. 83; c) Smith A., p. 138; d) Slater J.M., p. 130; e) Blattmann H. et al., p. 122; f) Egger E. and Zografos L., p. 145; g) Minakova E.I., p. 102; h) Castro J.R., p. 209; i) Kawachi K. et al., p. 229; j) Kraft G. et al., p. 217; k) Coutrakon G. et al., p. 282; l) Linz U., p. 386; m) Amaldi U., p. 45;
- 10 12) Particles, a Newsletter, Proton Therapy Co-Operative Group, ed. J. Sisterson;
- 13) Chauvel P., Radiat. Environ. Biophys. 34 (1995) 49;
- 14) Cosset J.M. et al., Radiat. Environ. Biophys. 34 (1995) 3739;
- 15) Castro J. R., Radiat. Environ. Biophys. 34 (1995) 45;
- 16) Castro J. R., Int. J. Rad. Onc. Biol. Phys. 29 (1994) 647;
- 15 17) Tsujii H. and Hirao Y., 6th China-Japan Joint Symp. on Accelerators for Nuclear Science and their Applications, Chengdu (China) (1996);
- 18) Proc. Fifth European Particle Accelerator Conference EPAC 96, Institute of Physics Publishing (1996), papers: a) Morita K. et al., p. 237; b) Eickhoff H. et al., p. 2641; c) Takada E. et al., p. 2659; d) Franczak B., p. 2647;
- 20 19) Murakami T. et al., in Proc. XVIII Int. Linear Accelerator Conference, CERN (Geneva) 1996, p. 830;
- 20 20) Proc. Third European Particle Accelerator Conference EPAC 92, Editions Frontieres (1992), papers: a) Blasche K. and Franczak B., p. 9; b) Linz U. and Maier R., p. 1672;
- 25 21) The RITA Network and the Design of Compact Proton Accelerators, INFN-LNF-Divisione Ricerca, Frascati (Italy), eds. Amaldi U., Grandolfo M. and Picardi L., August 1996.

IONI I IONSKI UBRZIVAČI ZA LIJEČENJE RAKA

Upotreba iona visoke energije te mase do neona pruža značajne prednosti prema uobičajenim metodama zračenja u liječenju nekih vrsta raka. U ovom preglednom radu izlažu se radiobiološke značajke više vrsta zračenja (fotona, elektrona, protona i iona), s naglaskom na usporedbe učinaka brzih iona i drugih vrsta zračenja. Nadalje, utvrđuju se parametri ionskih snopova za liječenje raka, daje pregled dosadašnjeg rada u ionskoj terapiji i kliničkim ispitivanjima s protonima i brzim ionima, te opisuju sustavi koji su u upotrebi i koji se planiraju. Na kraju, na osnovi poznatih iskustava i budućih potreba, predlaže se najpovoljniji sustav ionskog ubrzivača za liječenje raka.

FIZIKA B 6 (1997) 4, 177–206

ДОДАТОК С

Lawrence Berkeley National Laboratory

(University of California, University of California)

Year 2006

Paper LBNL-59883

Overview of Light-Ion Beam Therapy

William T. Chu

This paper is posted at the eScholarship Repository, University of California.

<http://repositories.cdlib.org/lbnl/LBNL-59883>

Copyright ©2006 by the author.

ОГЛЯД ТЕРАПІЇ ЛЕГКИМИ ІОНАМИ

William T. Chu*

5 E.O. Lawrence Berkeley National Laboratory
University of California, Berkeley
Історія адронної терапії

10 У 1930 році, Ernest Orlando Lawrence в University of California в Берклі винайшов циклотрон. Один з його студентів, M. Stanley Livingston, сконструював модель діаметром 13 см, яка мала ознаки ранніх циклотронів, прискорюючих протони до 80 кеВ з використанням менше 1 кВ на напівкруглому прискорювальному електроді, який на даний час називається "дуантом".¹ Незабаром після цього, Lawrence сконструював перший 27-дюймовий (69-см) циклотрон з двома дуантами, які генерували протони і дейтрони з енергією 4,8 МеВ. У 1939 році Lawrence

сконструював 60-дюймовий (150-см) циклотрон, який прискорював дейтрони до 19 MeV. Безпосередньо перед WWII, Lawrence спроектував 184-дюймовий (467-см) циклотрон, однак війна перешкодила конструюванню пристрою. Відразу після закінчення війни, був висунений принцип автофазування Векслера-Макміллана, який дозволив перетворення загальноприйнятих циклотронів в синхроциклотрони, що користуються успіхом. Після завершення, 184-дюймовий (467-см) синхроциклотрон генерував протони з енергією 340 MeV. Після цього по всьому світу були сконструйовані більш сучасні синхроциклотрони, і синхроциклотрони в Берклі і Упсалі, разом з циклотроном в Гарварді, могли здійснювати новаторську роботу по лікуванню злоякісної пухлини з використанням прискорених адронів (протонів і легких іонів).

Коли 184-дюймовий (467-см) синхроциклотрон був побудований, Lawrence попросив Robert Wilson, одного з його колишніх аспірантів, дослідити вимоги до екранування для нового прискорювача. Wilson скоро усвідомив, що 184-дюймова (467-см) установка може продукувати множини протонів і інших легких іонів, які мають достатньо енергії для проникнення в організм людини, і їх можна використовувати для лікування безсимптомних захворювань. Усвідомлюючи переваги доставки більшої дози в піку Брега² при його локалізації всередині глибоко розташованих пухлин, він опублікував в медичному журналі основоположну статтю, що обґрунтовує застосування прискорених протонів і легких іонів для лікування злоякісної пухлини у людини³. Точна локалізація дози, забезпечуваної протонами і легкими іонами, означає більш низькі дози для нормальних тканин, розташованих поруч з об'ємом, що піддається лікуванню, в порівнянні з дозами при традиційному (фотонному) лікуванні. У 1997 році Wilson написав свій особистий відгук про цю новаторську роботу⁴.

У 1954 році Cornelius Tobias і John Lawrence в Radiation Laboratory (паніше E.O. Lawrence Berkeley National Laboratory) University of California, Берклі, провели перший терапевтичний вплив на пацієнтів-людей адронними (дейтрони і іони гелію) пучками в 184-дюймовому (467-см) синхроциклотроні⁵. До 1984 року, або через 30 років після першої обробки протонами в Берклі, програми лікування протонним радіаційним випромінюванням були відкриті в: University of Uppsala, Швеція, 1957⁶; the Massachusetts General Hospital-Harvard Cyclotron Laboratory (MGH/HCL), США, 1961⁷; Дубна (1967), Москва (1969) і Санкт-Петербург (1975), Росія⁸; Чіба (1979) і Цукуба (1983), Японія; і Віллінген, Швейцарія, 1984 рік. У цих центрах використовували прискорювачі, спочатку сконструйовані для досліджень ядерної фізики. Досвід цих центрів підтвердив ефективність протонів і легких іонів стосовно збільшення дози в пухлині відносно дози в нормальній тканині, зі значними поліпшеннями локального контролю і виживаності пацієнтів для деяких областей пухлини. Ранні клінічні дослідження розглянуті M.R. Raju⁹.

У 1990 році, Loma Linda University Medical Center в Каліфорнії почав епоху спеціалізованих медичних прискорювачів, коли він ввів в експлуатацію його установку для протонної терапії з 250-MeV синхротроном¹⁰. Відтоді кількість центрів протонного лікування на базі лікарень стала відносно швидко зростати по всьому світу, і до 2006 року використовується більше дюжини комерційно сконструйованих установок, конструюється п'ять нових установок і ще більше знаходиться на стадії проектування.

Терапія пучками легких іонів

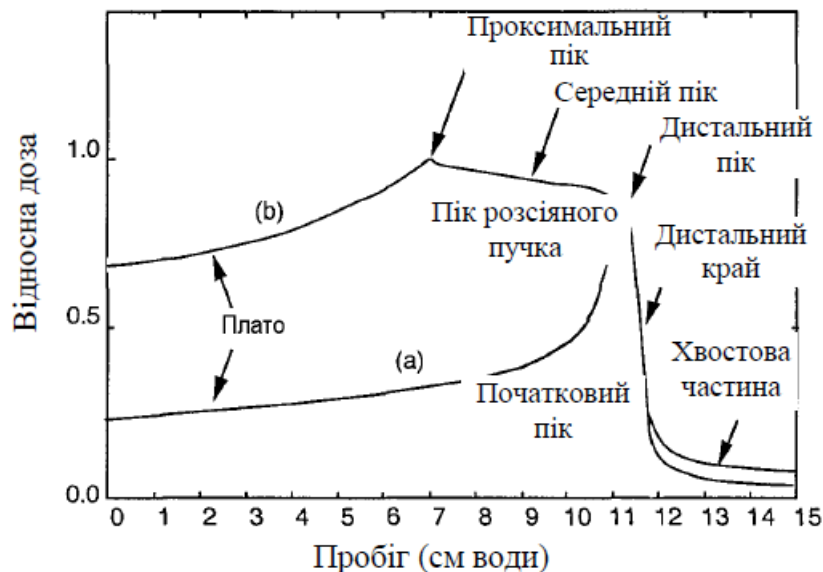
У 1950-х роках були сконструйовані більш великі синхротрони в ГеВ-області в Брукгейвені (3-ГеВ космотрон) і в Берклі (6-ГеВ беватрон), і на даний час більшість найбільш великих прискорювачів являють собою синхротрони. Після досягнень в галузі розробки прискорювачів в 1970-х роках, синхротрони в Берклі¹¹ і Принстоні¹² прискорювали іони з атомними числами між 6 і 18, з енергією, яка дозволила почати декілька біологічних досліджень¹³. Потрібно зазначити, що, коли беватрон був перетворений для прискорення легких іонів, основна ініціатива походила від біомедичних користувачів, які хотіли застосовувати радіаційне випромінювання з високою LET для лікування злоякісної пухлини у людини.

Фізичні характеристики пучків легких іонів

Пік Брега і модифікований пік Брега

Коли енергетичні легкі іони входять в поглинаюче середовище, вони сповільнюються внаслідок втрати їх кінетичної енергії, головним чином за рахунок іонізації середовища. Втрата енергії на одиницю маси, ділена на одиницю площі поглинача, або питома іонізація (що звичайно виражається в кеВ/мкм у воді), зростає при зниженні швидкості частинок, даючи початок гострому максимуму іонізації поблизу кінця пробігу, відомому як пік Брега. Коли пучок моноенергетичних важких заряджених частинок проникає в організм пацієнта, розподіл глибина-доза характеризується відносно низькою дозою в області входження (плато) поблизу шкіри і дозою, що різко підвищується, в кінці пробігу (пік Брега), див. фіг. 1(а). Первинний пучок з вузьким піком Брега дає можливість опромінення дуже невеликої, локалізованої області в

організмі з вхідною дозою, меншою ніж доза в області піка¹⁴. Для обробки протяжної мішені, пік Брега розширюють, щоб він охоплював об'єм, шляхом модулювання енергії частинок з утворенням модифікованого піка Брега (SOBP), див. фіг. 1(b).



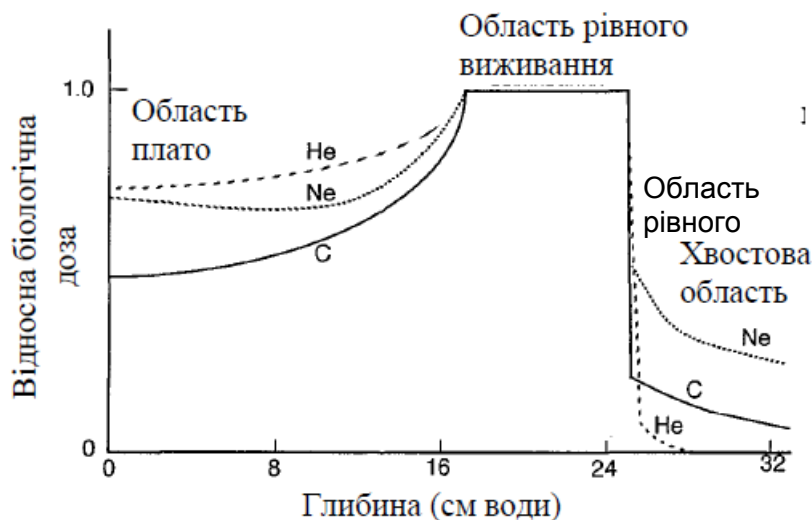
5

Фіг. 1. (а) Крива Брега для пучка іонів, (b) крива SOBP, яка має декілька областей, званих областями плато, проксимального піка, середнього піка, дистального піка, дистальним краєм зниження дози і хвостовою частиною. Одноманітного розподілу біологічної дози в області SOBP досягають шляхом компенсації за рахунок зміни RBE радіаційного випромінювання як функції глибини проникнення.

10

Приклади кривих іонізації з SOBP, скоректованим за допомогою RBE, для декількох пучків іонів подані на фіг. 2. Для пучків легких іонів, доза радіаційного випромінювання різко знижується після піка Брега, запобігаючи небажаному радіаційному опроміненню будь-яких життєво важливих органів і здорових тканин, розташованих за об'ємом мішені. Вхідна доза, доза перед мішенню, також є низькою в порівнянні з дозою піка.

15



20

Фіг. 2. Для порівняння представлені відносні біологічні дози SOBP для пучків іонів гелію, вуглецю і неону як функція глибини проникнення у воді. Дози нормалізовані по області рівного виживання, і на фігурі представлені різні відносні вхідні дози, дози плато і хвостові дози для цих пучків.

Багаторазове розсіяння і розкид пробігу

25

Багаторазове розсіяння падаючого іона пов'язане з відхиленням його на малий кут внаслідок зіткнень з ядрами матеріалу, що долається. Численні відхилення з малим кутом в

пучку приводять до бічного відхилення падаючих іонів від центральної траєкторії, що приводить до більшого розходження пучка. Пружне розсіювання Кулона лідирує в цьому процесі з невеликою поправкою на розсіювання сильної взаємодії. Кутовий розподіл розсіяних частинок є наближеним до гауссового для малих кутів відхилення, і середнє відхилення пучка приблизно пропорційне

5

глибині проникнення (фіг. 3(B)). Розкид пробігу являє собою розкид довжин шляхів пучка частинок внаслідок статистичних флуктуацій в процесі втрати енергії. Кінцевим результатом є утворення розмитого пробігу пучка гальмуючих частинок. Для частинки, що направляється в напрямку X, з енергією E і середнім пробігом R, розподіл пробігу, S(X), є гауссовим¹⁵,

10

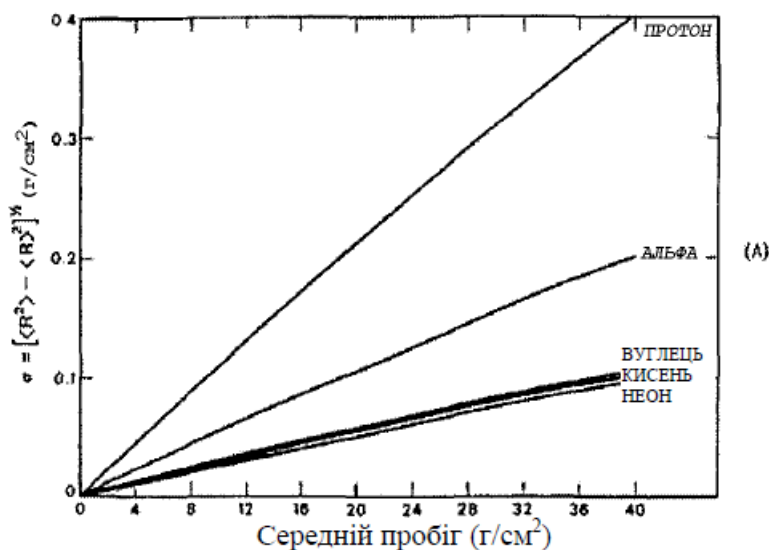
$$s(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} e^{-\frac{(x-R)^2}{2\sigma_x^2}}$$

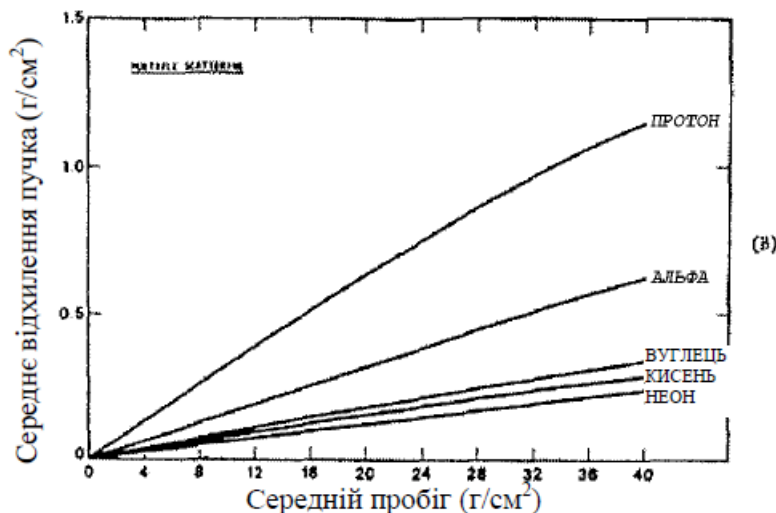
У області, де ця формула є справедливою ($2 < R < 40$ см), σ_x практично пропорційна пробігу, R, і зворотно пропорційна квадратному кореню з масового числа частинки, A.

15

Ефекти багаторазового розсіювання і розкиду пробігу для пучка іонів варіюють приблизно зворотно пропорційно квадратному кореню з маси частинки. Взаємодії декількох легких іонів, проникаючих в поглинаючий матеріал, охарактеризовані на фіг. 3, на якій показані σ для розкиду пробігу (A) і середнє відхилення пучка внаслідок багаторазового розсіювання (B). Усунення матеріалу з лінії пучка може мінімізувати розкид пробігу і багаторазове розсіювання. Наприклад, магнітне відхилення може усунути матеріал, необхідний для розсіювання пучка в розсіюючій системі, або зміна енергії прискорювача може усунути пристрої для деградації матеріалу, використовувані для зміни енергії пучка.

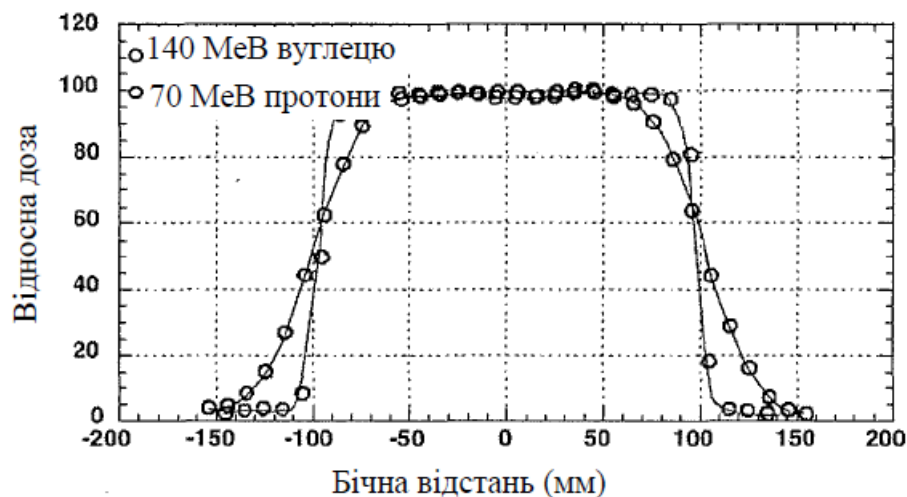
20





ФІГ. 3. Взаємодії легких іонів, проникаючих в поглинаючий матеріал, характеризуються σ для розкиду пробігу (А) і для багаторазового розсіювання (В). Наприклад, значення σ для розкиду пробігу в 20 см води складають: 2,0, 1,0, 0,6, і 0,5 мм для протонів, іонів гелію, вуглецю і неону, відповідно.

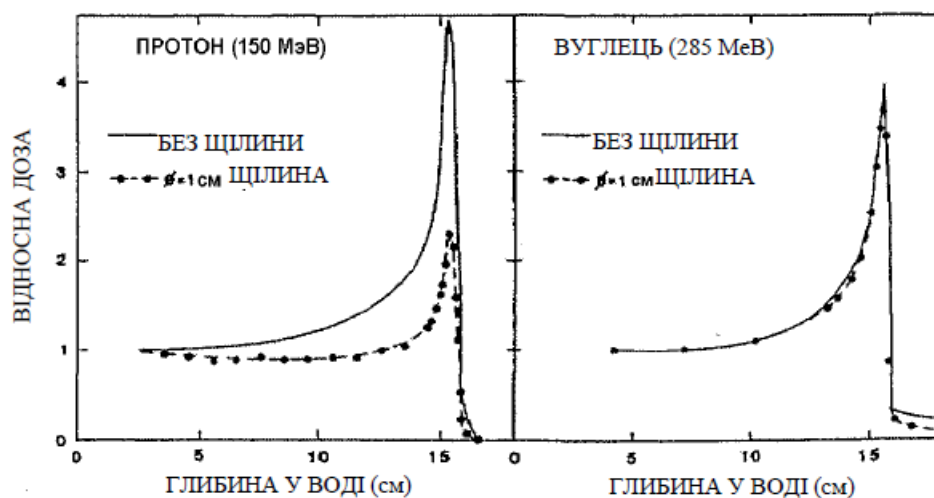
Різкість спаду бічної дози, часто звана уявною півтінню, має клінічне значення, оскільки вплив радіаційного випромінювання на нормальні тканини, сусідні з об'ємом мішені, часто обмежують дозу терапії. Пучки більш важких іонів виявляють більш різкий спад бічної дози на границі областей, ніж більш легкі іони: див. фіг. 4, на якій порівнюються півтіні пучків протонів і вуглецю. Ширина півтіні збільшується по суті лінійно відносно глибини проникнення пучка. Для іонів з низьким Z , таких як протони, найбільш швидкого спаду дози досягають, коли кінцевий колізатор знаходиться біля поверхні тіла пацієнта. Для пучків іонів з більш високим Z , таких як пучки іонів вуглецю, скануючі вузькі гостронаправлені пучки без колімування дадуть вузьку півтінь.



Фіг. 4. Півтінь вуглецевого пучка є значно більш різкою, ніж півтінь протонного пучка з порівняним пробігом (виходячи з документа, представленого Н. Tsuji, на 39-й зустрічі oPТCOG, Сан-Франциско, Жовтень 2002 року).

Ефект багаторазового розсіювання стає більш вираженим для пучків малих розмірів, показаних на фіг. 5, на якій представлені криві глибина-доза для пучків протонів і іонів вуглецю з порівняним пробігом для неколімованого пучка і колімованого пучка діаметром 1 см. Пік Брега виглядає практично незмінним для двох пучків іонів вуглецю; в той час як для колімованого пучка протонів пік Брега значно ослабляється (фіг. 5(а)). Розподіли бічних доз для колімованого пучка протонів діаметром 1 см виявляють більш широкую півтінь, особливо в кінці пробігу, і більш широкий розкид пробігу. Колімований пучок іонів вуглецю демонструє

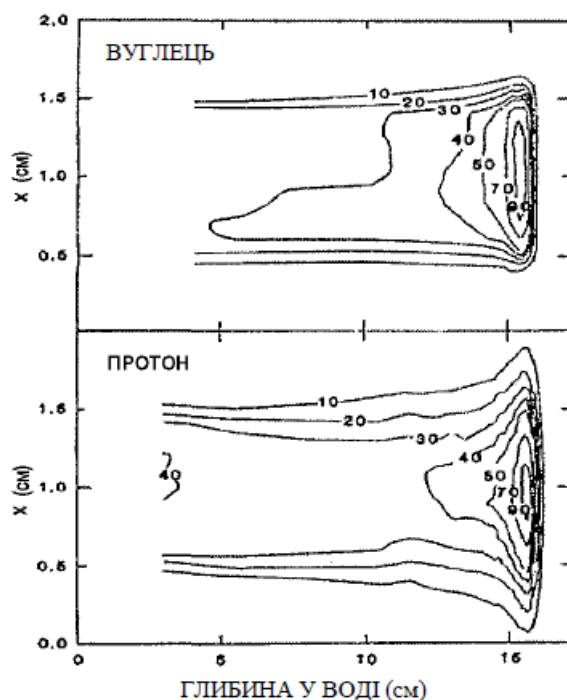
значно менше розсіяння і розкид пучка. Для обробки невеликих мішеней, де важлива різкість спаду бічної дози, стає важливим вибір пучка більш важких іонів¹⁶.



5

Фіг. 5(а). Порівнюються криві глибина-доза для пучків протонів і іонів вуглецю з порівняним пробігом. Для кожного іона оцінюються неколімовані і колімовані пучки діаметром 1 см. Піки Брега виглядають практично незмінними для двох пучків іонів вуглецю; в той час як для колімованого пучка протонів пік Брега значно ослаблений.

10



Фіг. 5(б). Представлені розподіли доз на площині, яка включає центральний промінь пучків протонів і іонів вуглецю. Обидва пучки є колімованими до діаметра 1 см.

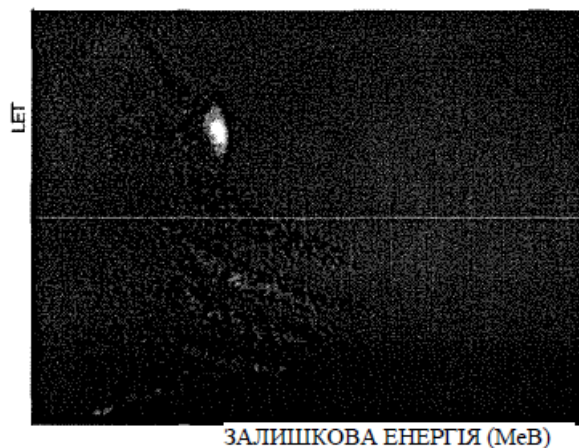
15

Фрагментація пучка

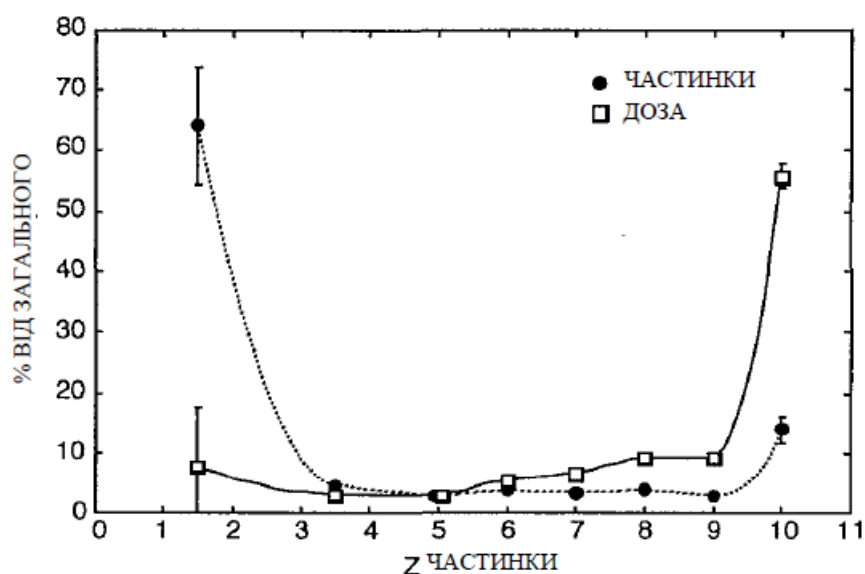
По мірі того, як пучок частинок проникає через речовину, первинні частинки піддаються фрагментуючим зіткненнями, які знижують кількість первинних частинок з відповідним збільшенням більш легких фрагментів вздовж шляху проникнення¹⁷. Фрагментація стосується процесу, де налітаюче ядро, після ядерного зіткнення з ядром-мішенню, розпадається на декілька дочірніх частинок. Залишки налітаючого ядра виходять з поглинаючого матеріалу зі швидкостями, схожими зі швидкостями вихідного налітаючого ядра. Ядро-мішень також може розпадатися, однак ці фрагменти мають відносно низьку енергію і не переміщуються з пучком.

20

На фіг. 6 представлена виміряна кількість фрагментів і внесок дози як функції заряду частинок для пучка іонів неону після перетину 16 см води. Вимірювання проведене за допомогою BERKLET. Пристрій складається з Si-детектора товщиною 300 мкм і Ge-детектора товщиною 5,5 см, які, при одночасній роботі, вимірюють dE/dx і загальну енергію частинки, відповідно¹⁸.



Фіг. 6(a). Графік розсіювання фрагментів у вигляді залишкової енергії проти LET (або dE/dx). Найбільш яскрава пляма являє собою частинки первинного пучка. Смуги являють собою частинки з даним зарядом (CBV 875-4105).



Фіг. 6(b). Два набори даних демонструють внесок різних атомних зарядів в загальну кількість частинок і в загальну дозу, що доставляється. Фрагменти утворені з іонів неону в області проксимального піка з 12-см модифікованого піка Брега із залишковим пробігом 28 см у воді. Це відповідає пучку, що перетинає 16 см води. Дані для низьких значень Z (1-2 і 3-4) об'єднані.

Для протонів, що стикаються з подібним воді матеріалом-мішенню (наприклад, м'якою тканиною), вибиті з ядер-мішеней нейтрони є переважаючими продуктами взаємодії. Ці нейтрони додають внесок в дозу, що доставляється за область зупинення первинних налітаючих частинок. Легкі іони також продукують такий нейтронний фон. Навіть після врахування більш високої RBE утворених нейтронів, вони додають внесок, що складає менше 0,5% біологічної дози, що доставляється пацієнту¹⁹. Їх внесок може бути більш суттєвим у випадках, коли пробіг пучка значно знижується до пацієнта, наприклад, в способі подвійного розсіювання, тоді проблемою може стати вплив на весь організм.

Як розглянуто вище, іони вуглецю і неону фрагментуються на більшу кількість ядерних

частинок. Ці фрагменти приводять до значної дози позаду істинного діапазону для зупинення первинних частинок, і вони додають значний внесок в дозу в межах модульованого піка Брега. Як правило, чим більш важкою є налітаюча ядерна частинка, тим більшою є доза, що доставляється в область позаду піка Брега, після нормалізації до дози, що доставляється первинними іонами в проксимальному піку SOBP.

Додаткова складність полягає в тому, що фрагментований пучок має радіобіологічний ефект, відмінний від ефекту первинного пучка. Розподіл LET фрагментованого пучка стає досить складним по мірі фрагментації все більшої частини первинного пучка²⁰; таким чином, RBE, яка є функцією LET пучка, є функцією глибини матеріалу, що перетинається. Для SOBP склад пучка і його біологічний ефект також є функцією глибини, і їх необхідно враховувати шляхом корекції фізичного розподілу глибина-доза для одержання одноманітного розподілу біологічної дози.

Біологічне обґрунтування для клінічного застосування легких іонів

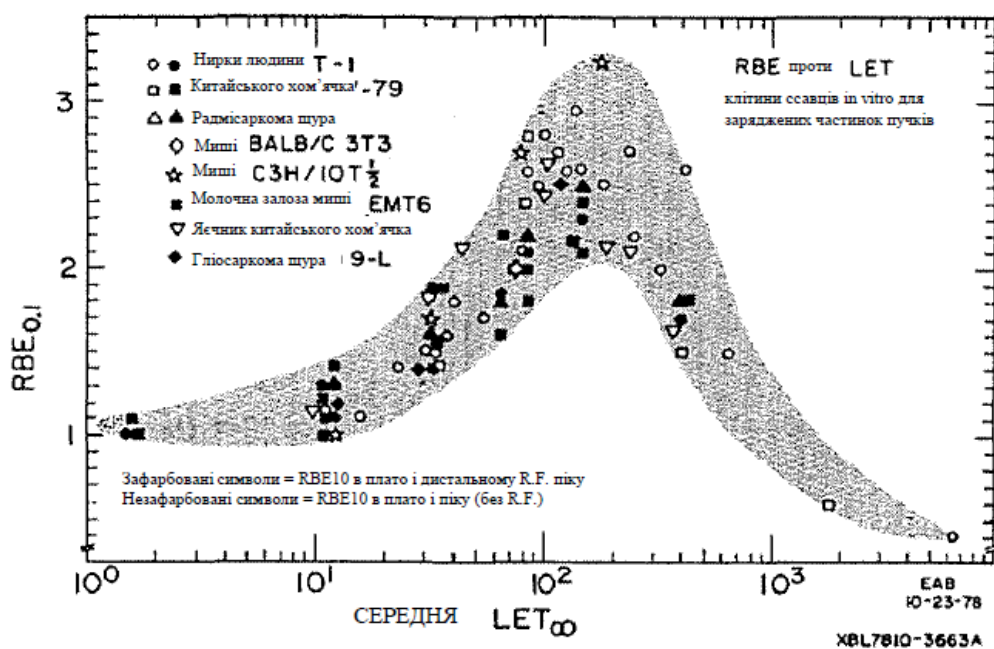
До кінця 1980-х років, радіобіологічне дослідження з пучками легких іонів, по суті супроводжуюче програму успішних і безпечних клінічних досліджень, мало три основних аспекти. Перший аспект полягав у визначенні оптимальних стратегій для лікування пухлини шляхом аналізу біологічних відповідей пухлинних тканин на різні іони, що доставляються з різними дозами і з різними інтервалами. Другий аспект полягав у визначенні переносимих доз і ризиків канцерогенезу і трансформації нормальних тканин. Третій аспект полягав в фундаментальному радіобіологічному розумінні і характеристиці фізичних феноменів, такому як фрагментація іонів, і біологічних ефектів, таких як пошкодження і репарація ДНК. Знання, одержане з базових досліджень, вплинуло на вибір іонів, енергії, системи для доставки пучка і режиму лікування. У той же час, картина процесів, що з'являється, за допомогою яких радіаційне опромінення викликає генетичне пошкодження і за допомогою яких ДНК намагається відновитися після пошкодження, посилила розуміння ризику, пов'язаного з впливом радіаційного випромінювання, головним чином, включаючи вплив, пов'язаний з радіаційними аваріями і космічними дослідженнями, а також променевою терапією.

Ці ранні дослідження іноді називають "класичною" клітинною радіобіологією, щоб відрізнити їх від "нової" молекулярної радіобіології, яка з'явилася в більш пізні роки²¹. У даній статті описані деякі значущі результати, які були одержані з ранніх радіобіологічних досліджень в Берклі, особливо, оскільки вони пов'язані з випробуваннями по лікуванню злоякісної пухлини, що проходили в той час.

LET, OER і RBE

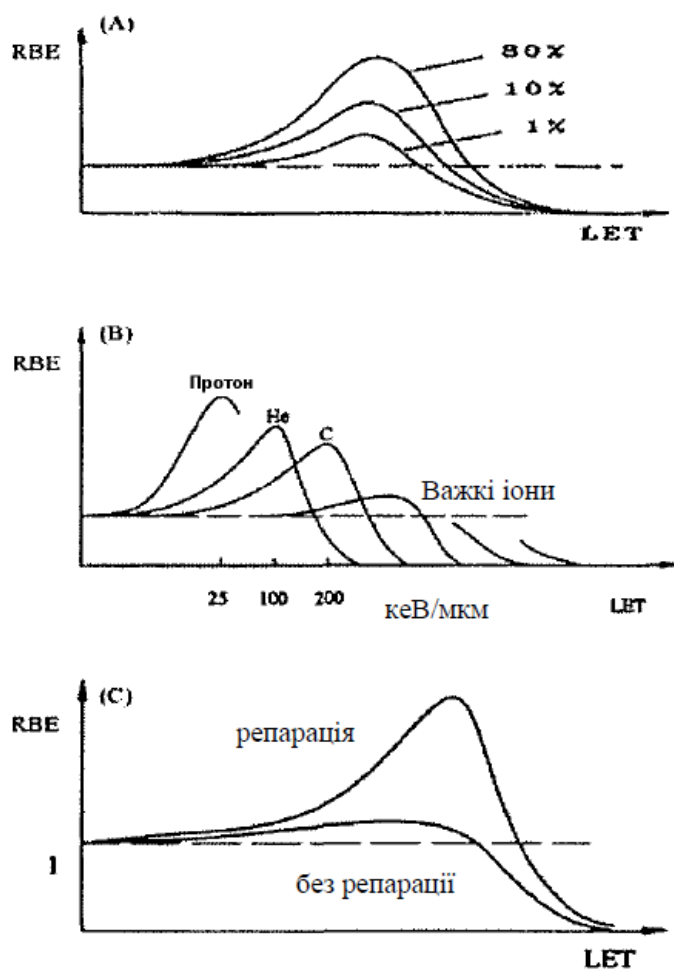
Більш високі значення відносної біологічної ефективності (RBE) пучків іонів з більш високим Z показали більш високу імовірність посиленого терапевтичного потенціалу в порівнянні з пучками частинок з більш низьким Z, таких як протони²². RBE кожного іона досліджували досить детально, причому різні біологічні результати показали, що RBE пучка іонів не проста функція LET, навіть незважаючи на те, що LET звичайно використовують для опису відмінностей в радіаційному пошкодженні різними легкими іонами (фіг. 7(a))²³. RBE також залежить від таких результатів вимірювань, як рівень виживання, тип іонів і тип клітин і тканин, що використовуються в експериментах (фіг. 7(b)). Як правило, значення RBE і міри локалізації дози зростають із зростанням значень Z від протонів до іонів кремнію, і при LET, що перевищують приблизно 200 кеВ/мкм, значення RBE знижуються.

Іншим важливим моментом є те, що неуспіх локального контролю пухлин, які лікували радіаційним випромінюванням з низькою LET (традиційне і протонне радіаційне випромінювання) часто є наслідком неможливості повністю усунути аноксичні клітини пухлини, які є стійкими до такого радіаційного випромінювання. Радіаційне випромінювання з високою LET виявляє біологічні переваги у вигляді більш низького кисневого ефекту (більш низьких значень OER), як вказано на фіг. 8. Значення OER визначають як відношення дози, необхідної для забезпечення того ж результату для аноксичних клітин, до дози для добре окисенованих клітин.



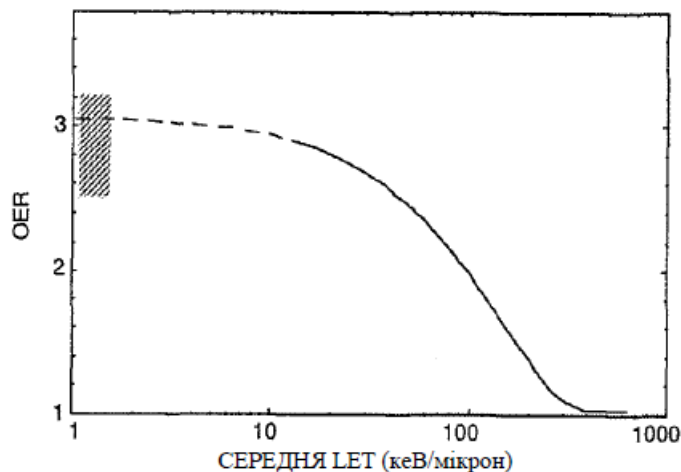
Фіг. 7(a). RBE проти LET. Дані ряду експериментів з використанням ряду іонів, енергій і типів клітин. Затемнена область показує загальну тенденцію даних.

5

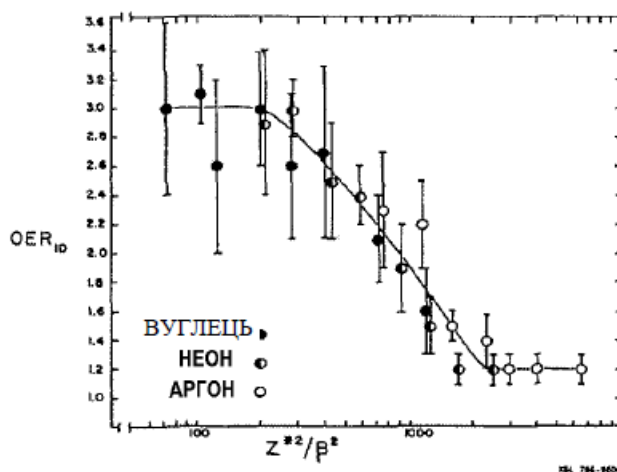


Фіг. 7(b). Взаємозв'язок між RBE і LET є функцією (A) результатів вимірювань, наприклад

виживання, (B) типу іонів і (C) типу клітин або тканин.



- 5 Фіг. 8(a). RBE проти LET. Затемнена область відповідає вимірному OER для рентгенівських променів. Крива являє собою узагальнену підгонку до даних, одержаних з використанням різних іонів і енергій.



- 10 Фіг. 8(b). Одержані дані для OER проти Z^2/ρ^2 для пучків іонів вуглецю, неону і аргону.

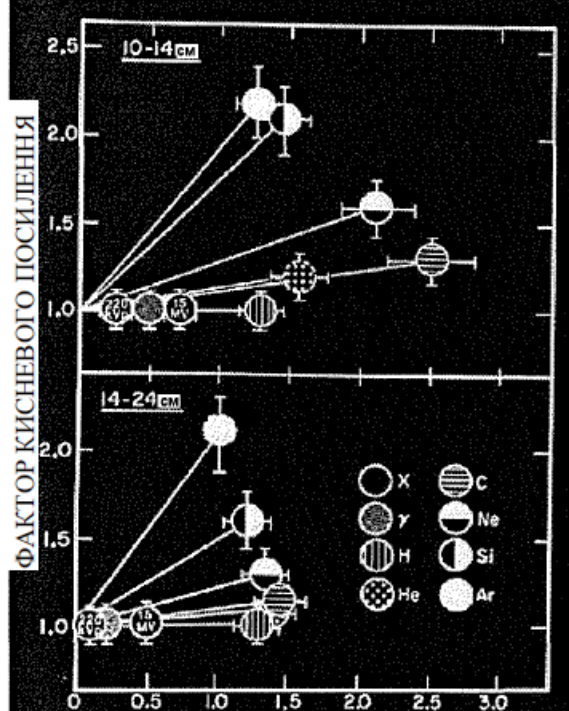
У 1967 році, Tobias і Todd дали наукове обґрунтування для застосування пучків легких іонів, комбінуючи характеристики пучків легких іонів відносно LET, RBE і OER²⁴. У 1980 році LBNL опублікувала звіт, що об'єднує результати досліджень в фізиці, біології і медицині, які стосуються терапії легкими іонами²⁵. Гіпотеза полягала в тому, що, посиляючись на фіг. 9, більшість переважних типів іонів для лікування злоякісних пухлин розташовуються на рівні більш високих значень "коефіцієнта кисневого посилення", який являє собою параметр, пропорційний зворотному значенню OER і, в той же час, на рівні більш високих значень RBE. Для мішеней менших розмірів і розташованих більш близько до поверхні (верхня панель), виявилось, що пучки іонів вуглецю і неону перевершують інші іони. Для більш великих і більш глибоко розташованих мішеней (нижня панель), відносна розстановка кожного зі способів лікування змінюється, і пучки протонів, іонів гелію і іонів вуглецю є досить схожими.

Необхідно ретельно інтерпретувати зміст фіг. 9 з точки зору інших клінічних факторів. Просто розмірковуючи, можна прийняти RBE як не принципову, передбачаючи, що низька RBE може легко компенсуватися більш високими фізичними дозами; в той час як коефіцієнт кисневого посилення являє собою біологічно важливий фактор, який являє собою внутрішню властивість типів іонів. Однак посилення кисневого ефекту необхідно зважувати проти посиленого мутагенезу і канцерогенезу для іонів з більш високим Z. Загалом, прийшли до згоди, що іони з атомними числами між вуглецем і кремнієм представляють найбільший інтерес як іони з високою LET для клінічного застосування^{26,27}. На сьогоднішній день, для терапії

вибирають пучки іонів вуглецю, оскільки іони вуглецю мають як біологічні переваги, так і переваги локалізації дози, що перевершують переваги більш легких іонів, таких як протони, але, проте, уникають деяких ускладнень, пов'язаних з іонами з більш високим Z . Для пучків іонів вуглецю, є досить висока LET для забезпечення значних відмінностей в пошкодженні ДНК і пригніченні репарації після радіаційного опромінення. Застосування більш важких іонів, таких як неон і кремній, приводить до складності в плануванні лікування, внаслідок високої LET в області входження і фрагментаційної хвостової частини. Нормальні тканини в цих областях необхідно ретельно оцінювати, і необхідно планувати режим обробки, який усуває суттєві віддалені ефекти, особливо в ЦНС.

Радіобіологічні обґрунтування для застосування цих іонів з високим Z для терапії^{28,29}, як було зрозуміло в той час, можна узагальнити таким чином: (а) висока стійкість гіпоксичних клітин відносно оксигенованих клітин знижується при опроміненні радіаційним випромінюванням з високою LET, (b) повільно проліферуючі клітини (в фазі G_0 або довгій фазі G_1 в клітинному циклі) демонструють схоже збільшення чутливості при опроміненні радіаційним випромінюванням з високою LET, (c) загальний час обробки радіаційним випромінюванням з високою LET може бути скорочений, оскільки можна використовувати менші фракції більш високих доз замість множини фракцій невеликих доз, коли пошкодження оточуючої нормальної тканини може підтримуватися на порівнянному рівні з пошкодженням від стандартної фракції з низькою LET. Останній пункт прямо контрастує з обґрунтуванням, що існує перевага в застосуванні множини невеликих фракцій радіаційного випромінювання з низькою LET для захисту від пізнього пошкодження³⁰. Скорочення кількості обробок іонним пучком може бути корисним для окремих пацієнтів, а також вигідним для керівництва клініки.

ВЕКТОРНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ СПОСОБІВ ЛІКУВАННЯ



СПІВВІДНОШЕННЯ БІОЛОГІЧНО ЕФЕКТИВНИХ ДОЗ

Фіг. 9. "Векторне представлення" способів лікування для обробки: невеликих поверхневих мішеней (верхня панель) і великих глибоких мішеней (нижня панель). "Фактор кисневого посилення" являє собою параметр, пропорційний зворотному значенню OER, і "співвідношення біологічно ефективних доз" відповідає RBE іонів, що розглядаються (XBL 808-36238).

Фізичні параметри клінічних пучків

Протоколи дозиметрії пучка важких заряджених частинок були розроблені American Association of Physicists in Medicine для протонів і більш важких іонів³¹. Вони описують способи обчислення дози на основі вимірювань з використанням різних дозиметрів. Обговорення цих способів розглянуте в інших публікаціях³².

Розподіли RBE і LET

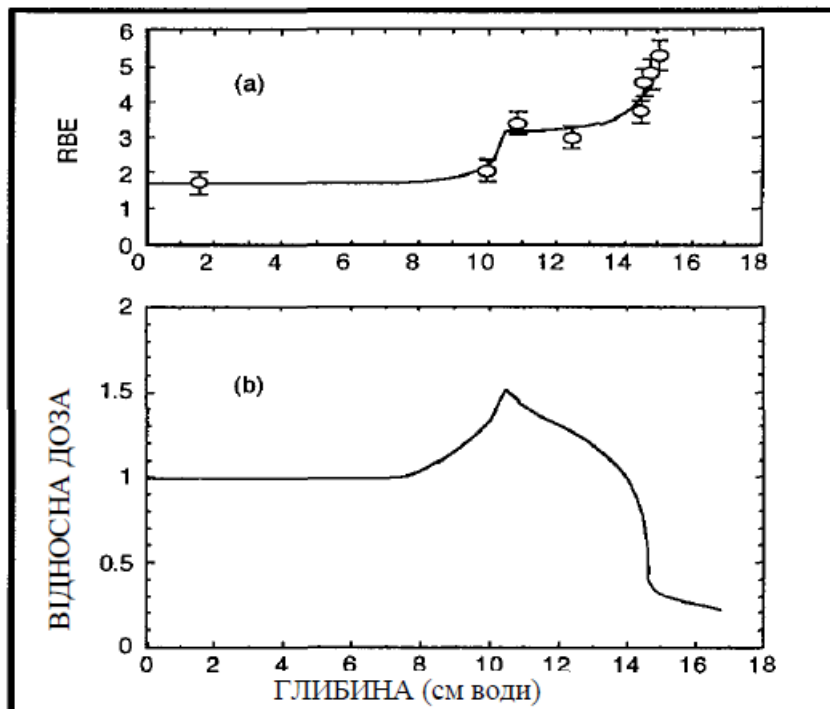
Головною функцією планування і доставки лікування є створення радіаційного поля, яке приводить до одноманітного знищення клітин або одноманітної біологічної відповіді. Зміни первинного пучка частинок внаслідок фрагментації приводять до змін біологічної ефективності радіаційного випромінювання. На фіг. 10 показане вимірювання RBE як функція глибини. Усереднену по дозі LET, LD, визначають як:

$$L_D = \frac{\int L D(L) dL}{\int L \Phi(L) dL},$$

де $D(L)$ являє собою дозу, забезпечувану частинками з даною LET, L , і $\Phi(L)$ являє собою інтенсивність потоку частинок з даною L , і

$$D(L) = \frac{1.6 \times 10^7 \Phi L}{\rho},$$

де ρ являє собою густину матеріалу в г/см^3 , L вимірюють в кеВ/мкм , а Φ - в частинках/ см^2 .



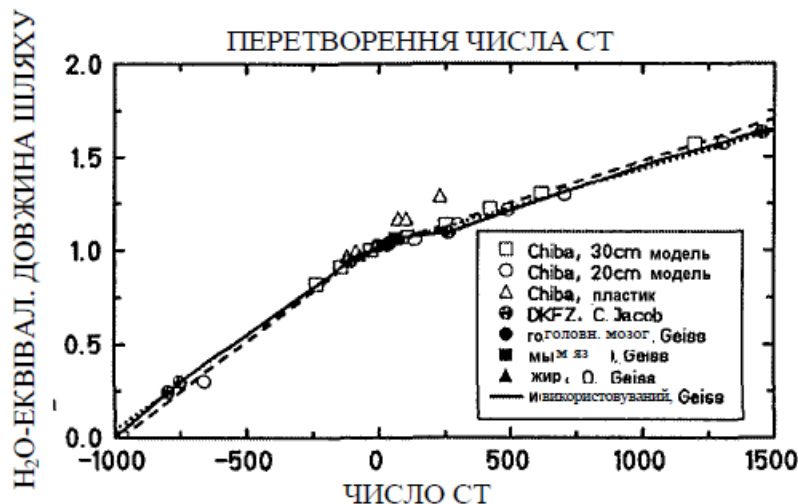
Фіг. 10(a). Виміряні дані для RBE на різній глибині у воді для пучка з модульованим пробігом. Суцільна лінія представлена для позначення для візуального перегляду. (b) Асоційований розподіл фізичної дози, який може забезпечити область рівного виживання в SOBP, коли фізичну дозу множать на RBE на кожній глибині.

Хвостова область кривої глибина-доза являє собою комплексну суміш частинок; її RBE важлива для прогнозу відповіді тканини позаду піка Брегга, де можуть знаходитися життєво важливі структури. Хвостові дози, як правило, являють собою одну десяту дози в проксимальному піку, і біологічні вимірювання в хвостовій області є важкими внаслідок необхідності у великій дозі на рівні проксимального піка для достовірного вимірювання клітинних відповідей в хвостовій частині. Вимірювання усередненої по дозі LET в цій області простіше проводити, але вони не дуже ефективні відносно прогнозу біологічних ефектів.

Перевірка планування лікування і доставки з використанням радіоактивних пучків

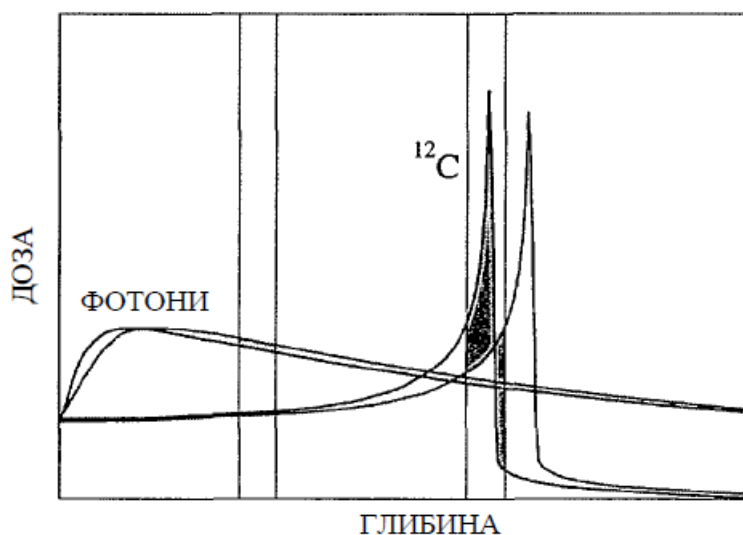
Планування обробки і доставка звичайно ґрунтуються на даних хСТ, де кількості СТ калібруються для гальмової здатності іонних пучків в різних типах тканин (див. фіг. 11)³³. Таке планування обробки може привести до помилок до ± 5 мм в пробігу 10 см³⁴. Для обробки іонним пучком, наслідки в результаті невеликої неточності в пробігу є значно більш важкими, ніж для

обробки фотонами, як схематично проілюстровано на фіг. 12. Шляхом зміни радіоактивного пучка для доставки "лікування" згідно з планом лікування і візуалізації істинного об'єму для лікування, необхідно підтверджувати відповідність дози, що доставляється об'єму мішені^{35,36}.



Фіг. 11. Перетворення чисел СТ для тканин в довжини шляху у водному еквіваленті для планування лікування пучком іонів.

Коли стабільне ядро пучка іонів стикається з ядром матеріалу мішені, два ядра вибивають фрагменти (нуклони) один у одного в периферичних зіткненнях. Можуть з'являтися налітаючі іони, з одним або двома вибитими нейтронами, приблизно з тією ж швидкістю. Радіоактивні вторинні частинки можна відділяти від первинного пучка іонів шляхом аналізу магнітного моменту і концентрувати і транспортувати з камери продукції в камеру обробки і в організм пацієнта. Утворення і концентрування радіоактивних пучків, таких як ^{19}Ne , продукований з ^{20}Ne , і ^{11}C і ^{10}C з ^{12}C , були досліджені в LBNL³⁷. Ізотопом, що представляє найбільший інтерес є ^{10}C (випромінювач позитронів, час напіврозпаду 19 секунд), оскільки він придатний для візуалізації за допомогою PET. Якщо пік Брега пучка ^{10}C з відомим моментом вирівняти з дистальним краєм об'єму мішені всередині організму пацієнта, можна достовірно доставляти пучок ^{12}C в ту ж мішень.

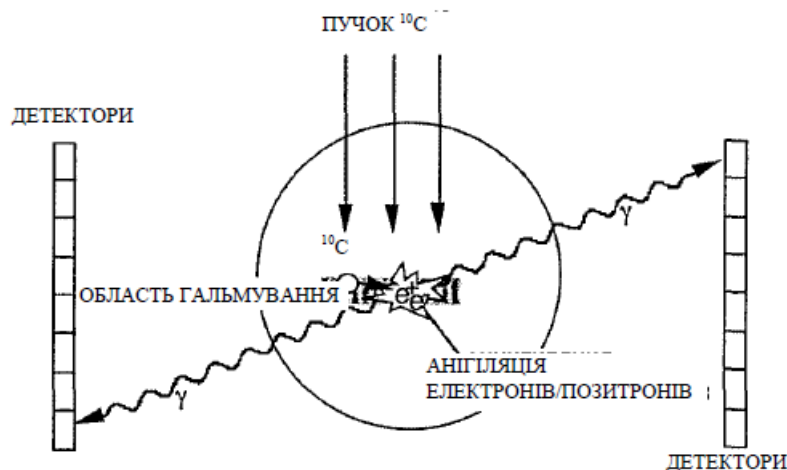


Фіг. 12. Для фотонної обробки, помилка в глибині мішені, вказана двома червоними лініями зліва, приводить до невеликої помилки дози (червона область). У той же час, для легких іонів, схожа помилка у визначенні пробігу, показана в зміщених піках Брегга, приведе до значно більш серйозної помилки дози, як вказано червоними областями (велика нестача дози під піком і надмірна доза позаду області спаду).

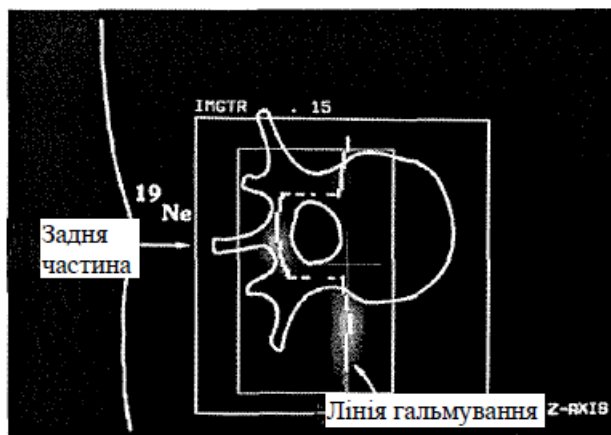
Схематичне креслення спеціально розробленого детектора РЕТ, який називається

"позитронно-емісійним аналізатором пучків" (РЕВА), подане на Фіг. 13(a). На ній проілюстровано, як РЕВА визначає локалізацію гальмування радіоактивного (позитронно-емісійного) ядра шляхом вимірювання анігіляційних фотонів позитрона, випромінюваного шляхом розпаду ядра ^{10}C . Поперечний розмір області гальмування ядер ^{10}C і відстань між гальмуючими ядрами і точкою анігіляції значно збільшені на фіг. 13(a). Зображення PET гальмуючого ^{19}Ne на моделі подане на фіг. 13(b). З використанням ускладнених систем PET можна визначити розташування піка Брега в межах $<0,5$ мм.

Аналогічно, GSI виконала систему PET для контролю терапії in situ в пучку, тобто в ході обробки пучком іонів шляхом оцінки радіоактивних ізотопів, продукуваних пучками³⁸.



Фіг. 13(a). Схематичне креслення РЕВА



Фіг. 13(b). Зображення області гальмування ^{19}Ne . Пучок створювався компенсатором для виключення піка Брега радіаційного опромінення в області спинного мозку пацієнта (модель) (ХВС 865-4162).

Дослідження пучків іонів для космічної біології

Крім захисту магнітного поля Землі, чисельність галактичних космічних променів, як легких, так і важких іонів, є такою, що в ході трирічної подорожі до Марса 30% ядер клітин організму астронавта буде перетнуто однією або декількома сильно іонізуючими частинками ($10 \leq Z \leq 28$), передбачаючи екранування, типове для сучасних космічних кораблів. У ці радіаційні ефекти найбільш значний внесок вносять ядра заліза, однак їх наслідки повинні бути зрозумілі. Радіобіологічне дослідження терапії легкими іонами природним чином розширилося на дослідницькі програми по космічній біології, спочатку в Bevalac в LBNL, а тепер в прискорювальній установці бустер релятивістського колайдера важких іонів (RHIC) в Brookhaven National Laboratory. Вона сфокусована на ефектах як пучків іонів заліза, так і вторинних частинок, продукуваних фрагментацією в поглинаючих матеріалах³⁹. Проводяться експерименти для визначення їх ефектів на інактивацію клітин і неопластичну трансформацію клітин і для обчислення профілів трансформації клітин радіаційним випромінюванням з низькою

і високою LET. Попередні результати вказують на те, що, в порівнянні з профілем інактивації або загибелі клітин, профіль для трансформації клітин приблизно в 10000 разів менше. Така відмінність має на увазі, що тільки дуже невелика кількість генів залучена до індукованої радіаційним випромінюванням трансформації клітин. Також досліджуються скорочення життя, утворення катаракти і утворення пухлин у тварин, опромінених пучками іонів заліза. Ранні результати по вияву катаракти вказують на скорочену латентність для впливу іонів заліза, в порівнянні з радіаційним випромінюванням з низькою LET.

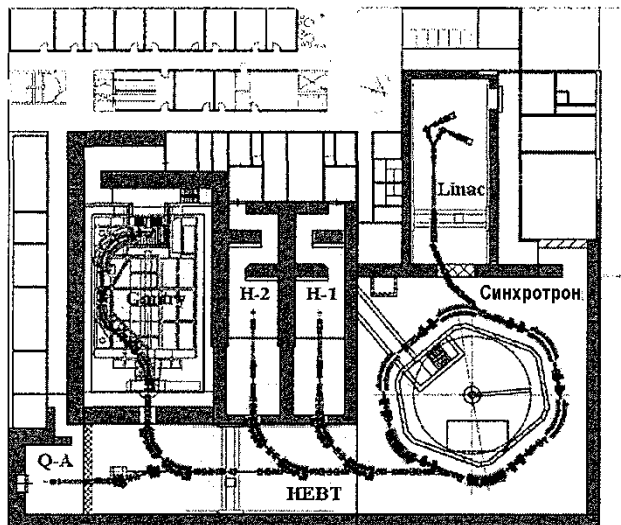
Клінічні випробування з використанням легких іонів

Конструювання прискорювального комплексу Bevalac в LBNL, в якому SuperHILAC здійснював інжекцію пучків іонів в Bevatron, розширило можливості для медичних досліджень пучків легких іонів⁴⁰. J.R. Castro і його колеги провели клінічні випробування по лікуванню злоякісної пухлини з використанням пучків легких іонів на 184-дюймовому (467-см) синхроциклотроні в Bevalac з 1977 по 1992 роки, коли прискорювачі були закриті⁴¹. Іони, що представляють інтерес, знаходилися в діапазоні від ^4He до ^{28}Si . Іони ^{20}Ne з енергією на нуклон 450 і 585 MeV використовували найчастіше. Кількість підданих лікуванню пацієнтів становила 2054 пацієнти для пучків іонів гелію і 433 пацієнти для пучків іонів неону. Пацієнти, яких лікували іонами гелію, включали пацієнтів з первинними пухлинами основи черепа: хондросаркома, хондромами, менінгіомами і т. д. Пацієнти, яких лікували протягом 1987-1992 років, показали підвищений локальний контроль, що відображає вплив поліпшеної іммобілізації, планування обробки і доставки, і доступності MRI. Також їх лікували з використанням іонів ^{20}Ne і одержали чудовий локальний контроль протягом 5 років для карциноматозних осередків пошкодження, які зростають з навколоносових пазух, носоглотки або слинних залоз і розповсюджуються в основу черепа. Спостережувані ускладнення, головним чином, являли собою пошкодження черепних нервів, включаючи оптичні нерви, і радіаційне пошкодження стовбура головного мозку або скроневих часток⁴².

З кінця 1997 року, в клінічних випробуваннях в Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Дармштадт, проводили лікування пучками іонів вуглецю відносно радіостійких пухлин, таких як хордоми і низькозлоякісні хондросаркоми основи черепа, аденокістозні карциноми і злоякісні менінгіоми^{43,44}. Ці пухлини являли собою пухлини в області голови, які не піддавалися лікуванню загальноприйнятими способами лікування. Нова терапія привела до значного зменшення пухлини у всіх пацієнтів без яких-небудь ознак рецидиву; досягнуті показники локального контролю були порівнянні з нейтронною терапією, однак з меншою токсичністю. До червня 2005 року, в GSI було проведено успішне лікування приблизно 250 пацієнтів. На основі досліджень в GSI будується терапевтичний центр в Гейдельберзі, де можна буде лікувати аж до 1000 пацієнтів на рік.

У 1994 році National Institute of Radiological Sciences (NIRS) в Чибі, Японія, ввів в експлуатацію медичний прискорювач важких іонів в Чибі (HIMAC), який має два синхротрони і продукує пучки іонів від ^4He до ^{40}Ar аж до максимальної енергії на нуклон 800 MeV. HIMAC має дві камери для обробки, одну з горизонтальним і вертикальним пучком, і іншу тільки з вертикальним пучком. Також існує камера вторинного (радіоактивного) пучка, камера для біологічних експериментів і камера для фізичних експериментів, всі з яких обладнані лініями горизонтальних пучків. Всі лінії пучків являють собою лінії пучка фіксованого типу, на протилежність обертовим платформам. На даний час в їх клінічних випробуваннях використовуються іони вуглецю, і до лютого 2004 року вони мали 1796 успішно вилікуваних пацієнтів. На даний час проходять клінічні випробування фази I і II. Вони значною мірою продемонстрували безпеку і ефективність іонів вуглецю. У найближчому майбутньому вони планують встановити оптимальний спосіб опромінення, ідентифікувати області і гістологічні типи, при яких іони вуглецю є особливо ефективними, і встановити відмінності в призначенні від радіаційного опромінення з низькою LET. У 2004 HIMAC за лікування іонами вуглеводів одержали схвалення уряду Японії як "у високій мірі прогресивної медичної технології", що порівнянно зі схваленням FDA США.

У 2001 році в Harima Science Garden City, Японія, був введений в експлуатацію Медичний центр іонних пучків Гіого (HIBMC) як перша в світі установка на базі лікарні для здійснення терапії пучками протонів і іонів вуглецю, яка забезпечує протони з максимальною енергією 230 MeV і іони вуглецю з максимальною енергією на нуклон 320 MeV. Доступно шість камер для лікування з сімома відділеннями для обробки. Три камери призначені для пучків іонів вуглецю: одна з вертикальною лінією пучка, одна з горизонтальною і одна з похилою лінією пучка під кутом 45 градусів. Дві камери для обробки протонами обладнані комерційно сконструйованими обертовими платформами. До кінця 2005 року, в HIBMC було проведено лікування 825 пацієнтів з використанням протонів і 53 пацієнтів з використанням пучків іонів вуглецю.



Фіг. 14. Вигляд зверху блока іонної терапії згідно з конструкцією в Гейдельберзі.

Центр терапії пучком іонів Гейдельберга (HIT) являє собою блок іонної терапії, що конструється, в Гейдельберзі, Німеччина. Він являє собою спільний проект University Clinic Heidelberg, German Cancer Research Center (DKFZ), Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) і Research Center Rossendorf (FZR). Як показано на фіг. 14, два джерела іонів живлять синхротрон через лінійний прискорювач. Він містить три камери для обробки: дві з горизонтальним пучком (H-1 і H-2) і одну з обертовою платформою, яка дає можливість націлювати пучок на пацієнта зі всіх напрямків. Очікується, що ця система, яка буде здатна лікувати пухлини як іонами вуглецю, так і протонами, почне лікувати пацієнтів в 2007 році.

Європейська мережа для іонної терапії LIGHT (ENLIGHT) планує чотири національних центри: Heidelberg Ion Therapy (HIT); the Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica (CNAO) в Павії; MedAustron в Віснері Неустадті; і ETOILE в Ліоні. Існує зростаючий інтерес до подальших ініціатив і до створення національних проектів виявляє цікавість більша кількість країн, зокрема Швеція, Нідерланди, Бельгія, Іспанія і Великобританія. Існують інші ініціативи для установок легких іонів в декількох областях США і Японії, в Ланьчжоу, Китай, в Пусані, Корея, і в інших областях.

Взаємозв'язок між даним звітом і іншими звітами IAEA і ICRU

Даний звіт буде являти собою "Опис дози і об'єму для призначення, реєстрації і складання звіту по терапії пучком іонів"

- щоб допомогти точно проводити обробку для індивідуального лікування пацієнтів,
- для планування лікування,
- для обробки даних згідно з DICOM (IMPAC);
- щоб стандартизувати звіти про лікування;
- щоб полегшити цілеспрямоване порівняння лікування серед центрів іонів вуглецю, також для порівняння з традиційною терапією.

Питання, які необхідно враховувати, включені в даний звіт:

Призначення і опис доз для об'ємів, а не для окремих точок

- їх обґрунтованість для лікування іонами вуглецю.

Опис розташування/об'єму дози в плані лікування

- Доза повинна бути вказана в точці, де доза найменше змінюється внаслідок невеликих помилок у визначенні шляху пучка іонів через похибку в повній потужності гальмування.

Середній пік SOBP

- Не в проксимальному піку SOBP.

Доза повинна бути вказана в місці, де доза змінюється найбільш швидко внаслідок невеликих помилок у визначенні шляху пучка іонів через похибку в повній потужності гальмування.

Середня точка дистального спаду дози

- Гістограма доза-об'єм.

Одиниці дози, що вказуються і включаються в звіт

- "Фізична доза і RBE" проти "біологічної дози" в "Грей-еквівалентах (ГрЕ)" (зважаючи дозу

фактори).

Чи потрібно вказувати помилки в планах лікування?

- Помилки допомагають оцінити недостатнє дозування в об'ємі, що піддається обробці, і надмірне дозування в сусідніх нормальних тканинах⁴⁵.

5 - (Слідство) Чи потрібно надавати верхні і нижні границі дози, що доставляється в певному об'ємі?

Чи Важливі вимірювання доставки дози радіоактивного пучка?

- Це поліпшує точність планування лікування і доставки.

Перевірка дози при доставці лікування

10 - Для доставки сканованого пучка вимірювання вимагає повного сканування всього поля.

У випадку проведення обробки шляхом об'єднання декількох не одноманітних розподілів доз, вимірювання кожної дози для перевірки вимагає повного сканування. Процес, що у високій мірі затрачує час і ресурс прискорювача.

Множина детекторів.

15 Стандартизація дозиметрії для порівнянь середовищ центрів іонних пучків

- Калібрування дозиметрів.

- Чи порівнюються фізичні або біологічні дози?

Які одиниці біологічних доз?

20 - Чи буде практичним, або виправданим або навіть доцільним, погодитися на "стандартні" параметри пучків іонів з порівнянню якістю пучка? Зважування поглиненої дози приводить до вибору порівнюваних умов обробки⁴⁶.

*Підтримано директором the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy, згідно з контрактом № DE-AC02-05CH11231.

25 ¹ Lawrence E.O. and Livingstone M.S., Phys. Rev 37: 1707 (1931); and Livingston M.S., "The Production of High-Velocity Hydrogen Ions Without the Use of High Voltages", PhD thesis, University of California, Berkeley (1931).

² Bragg W.H. and Kleeman R., "On the ionization curves of radium". Philosophical Magazine, 8: 726-738 (1904).

³ Wilson R.R., "Radiological use of fast protons", Radiol. 47, 487-491 (1946).

30 ⁴ Wilson R.R., "Foreword to the Second International Symposium on Hadrontherapy", in Advances in Hadrontherapy, (Amaldi U., Larsson B. and Lemoigne Y., editors), Excerpta Medica, Elsevier, International Congress Series 1144: ix-xiii (1997).

⁵ Tobias C.A., Anger H.O. and Lawrence J.H., "Radiological use of high energy deuterons and alpha particles", Am. J. Roentgenol. Radiat. Ther. Nucl. Med. 67: 1-27 (1952).

35 ⁶ Larsson B., Brit. J., Radiol. 34: 143-151 (1961).

⁷ Suit H.D., Goitein M., Tepper J., Koehler A.M., Schmidt R.A. and Schneider R., Cancer 35: 1646-1657 (1975).

⁸ Goldin L.L., Dzelepov V.P. et al., Sov. Phys. Usp. 16: 402 (1973).

40 ⁹ Raju M.R., "The History of Ion Beam Therapy", in Ion Beams in Tumor Therapy (Ute Lintz, ed.), Chapman & Hall, 3-9 (1995).

¹⁰ Slater J.M., Archambeau J.O., Miller D.W., Notarus M.I., Preston W. and Slater J.D., "The proton treatment center at Loma Linda University Medical Center: rationale for and description of its development", Int J Radiat Oncol Biol Phys. 22: 383-389 (1992).

¹¹ Grunder H.A., Hartsough W.D. and Lofgren E.J., Science 174: 1128-1129 (1971).

45 ¹² White M.G., Isaila M., Predec K. and Allen H.L., Science 174: 1121-1123 (1971).

¹³ Tobias C.A., Radiology 108: 145-158 (1973).

¹⁴ Tobias C.A., Anger H.O. and Lawrence J.H., Am. J. Roentgenol. 67: 1-27 (1952).

¹⁵ Lewis H.W., Phys. Rev. 85: 20 (1952).

50 ¹⁶ Phillips M.H., Frankel K.A., Lyman J.T., Fabrikant J.I. and Levy R.P., Int. J. Radiat. Oncol. Biol Phys. 8: 211-220 (1990).

¹⁷ Goldhaber A.S. and Heckman H.H., Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 28: 161-205 (1978).

¹⁸ Llacer J., Schmidt J.B. and Tobias C.A., Med. Phys. 17: 158-162 (1990); and Llacer J. and Kraner H.W., Nucl. Instrum. and Methods 98: 467-475 (1972).

¹⁹ Nucl. Sci. NS-32: 3104-3106(1985).

55 ²⁰ Llacer J., Tobias C.A., Holley W.R. and Kanai T., Med. Phys. 11: 266-278 (1984).

²¹ Yarnold J., "Molecular and cellular responses to radiotherapy", in Advances in Hadrontherapy (Amaldi U., Larsson B. and Lemoigne Y., editors), Excerpta Medica, Elsevier, International Congress Series 1144: 3-11 (1997).

60 ²² PART III. "Particles and Radiation Therapy, Third International Conference", Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 8 (1982).

- ²³ Blakely E.A., Ngo F.Q.H., Curtis S.B. and Tobias C.A., *Adv. Radiat. Biol.* 11: 295-389 (1984).
- ²⁴ Tobias C.A. and Todd P.W., *Radiobiology and Radiotherapy*, *Natl. Cancer Inst Monogr.* 24: 1-21 (1967).
- ²⁵ "Biological and Medical Research with Accelerated Heavy Ions at the Bevalac, 1977-1980", (Pirruccello M.C. and Tobias C.A., eds.), Lawrence Berkeley Laboratory, LBL-11220, pp. 423 (1980).
- ²⁶ Blakely E.A., Tobias C.A., Ludewigt B.A. and Chu W.T., "Some Physical and Biological Properties of Light Ions", *Proc. of the Fifth PTCOG Meeting and the International Workshop on Biomedical Accelerators*, December 1986 (ed. by Chu W.T.), Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA, LBL-22962, 19-41 (1987).
- ²⁷ Lillis-Hearne P.K., Castro J.R., "Indications for Heavy Ions-Lessons from Berkeley", in *Ion Beams in Tumour Therapy* (V. Linz, ed.), Chapman & Hall, 133-141 (1995).
- ²⁸ Fowler J.F., *Nuclear Particles in Cancer Treatment*, *Medical Physics Handbook*, № 8, Adam Higler Press, Bristol, England (1981).
- ²⁹ Hall E. J., *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 8: 2137-2140 (1982).
- ³⁰ Suit H.D., Goitein M., Munzenrider J.E., Verhey L., Blitzer P., Gragoudas E., Koehler A.M., Urie M., Gentry R., Shipley W., Urano M., Duttenhaver J. and Wagner M., *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 8: 2199-2205 (1982).
- ³¹ American Association of Physicists in Medicine, *Protocols for Heavy Charged Particle Beam Dosimetry*, A Report of Task Group 20, Radiation Therapy Committee, American Institute of Physics, New York, AAPM Report № 16 (1986).
- ³² Broerse J.J., Lyman J.T. and Zoetelief J., "Dosimetry of External Beams of Nuclear Particles", in *The Dosimetry of Ionizing Radiation* (ed. by Kase K.R., Bjarngard B.E. and Attix F.H.), Academic Press, Orlando, FL, Vol. I: 230-290 (1985).
- ³³ Chen G.T.Y., "CT in high LET therapy planning", *Proc. of the Symposium on Computed Tomography in Radiotherapy*, September 1981 (ed. by Ling C.C. and Morton R.), Washington, DC, Raven Press, New York, 221-228(1983).
- ³⁴ Alpen E.L., Saunders W., Chatterjee A., Llacer J., Chen G.T. and Scherer J., *Brit. J. Radiol.* 58: 542-548 (1985).
- ³⁵ Llacer J., *Nucl. Sci. Applications* 3: 111 (1988).
- ³⁶ Henderson S.D., Collier M., Renner T., Chatterjee A. and Llacer J., *Med. Phys.* 14: 468 (1987).
- ³⁷ Alonso J.R., Feinberg B., Kalnins J.G., Krebs G.F., McMahan M.A. and Tanihata I., "Radioactive beam production at the Bevalac", *Proc. of the First International Conference on Radioactive Nuclear Beams*, Berkeley, CA, October 16-18, 1989 (ed. by Myers W.D., Mitschke J.M. and Norman E.B.), World Scientific Publishing Co., Teaneck, NJ, 112 (1990).
- ³⁸ Enghardt W., Debus J., Haberer T., Hasch B.G., Hinz R., Jakel O., Kramer M., Lauckner K., Pavvelke J., "The application of PET to quality assurance of heavy-ion tumor therapy", *Strahlenther Onkol.* 175 Suppl. 2: 33-36 (1999).
- ³⁹ TASK GROUP ON THE BIOLOGICAL EFFECTS OF SPACE RADIATION. *Radiation Hazards to Crews of Interplanetary Missions: Biological Issues and Research Strategies*. Washington, DC. Space Studies Board Commission on Physical Sciences, Mathematics and Applications, National Research Council. National Academy Press (1996).
- ⁴⁰ Ghiorso A., Grunder H.A., Hartsough W., Lambertson G., Lofgren E., Lou K., Main R., Mobley R., Morgado R., Salsig W. and Selph F., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-20: 155 (1973).
- ⁴¹ Castro J.R., Quivey J.M., Lyman J.T., Chen G.T., Phillips T.L., Tobias C.A. and Alpen E.L., "Current status of clinical particle radiotherapy at Lawrence Berkeley Laboratory", *Cancer* 46: 633-641 (1980); Castro J., *Progress in Radio-Oncology* (Ed. Kogelnik D.), 643-648 (1995); Castro J.R., "Clinical programmes: a review of past and existing hadron protocols", in *Advances in Hadrontherapy* (Amaldi U., Larsson B. and Lemoigne Y., editors), *Excerpta Medica*, Elsevier, International Congress Series 1144: 79-94 (1997).
- ⁴² Castro J.R., Linstadt D.E., Bahary J.P. et al., "Experience in charged particle irradiation of tumours of the skull base: 1977-1992", *Int. J. Radia. Oncol. Biol. Phys.* 29: 647 (1994).
- ⁴³ Eickhoff H., Haberer T., Kraft G., Krause U., Richter M., Steiner R., Debus J., "The GSI Cancer Therapy Project", *Strahlenther. Onkol.* 175 (Suppl.2): 21-24 (1999).
- ⁴⁴ Schulz-Ertner D., Nikoghosyan A., Thilmann C., Th. Haberer, Jakel O., Karger C., Kraft G., Wannenmacher M., Debus J., "Results of carbon ion radiotherapy in 152 patients", *Int. J. Rad. Oncol. Biol. Phys.* 58: 631-640 (2004).
- ⁴⁵ Goitein M., "Calculation of the uncertainty in the dose delivered in radiation therapy", *Med. Phys.* 12: 608-612 (1985).
- ⁴⁶ Wambersie A., Gahbauer R. and Menzel H.G., "RBE and weighting of absorbed dose in ion-beam therapy", *Radiotherapy and Oncology*, 73 (Suppl.2), 40-49, and 176-182 (2004); and

Wambersie A., Menzel H.G., Gahbauer R.A., Jones D.T.L., Michael B.D., Paretzke H., "Biological weighting of absorbed dose in radiation therapy", Radiation Protection Dosimetry, 99: 445-452 (2002).

ДОДАТОК D

5 ІН-DTL З ФАЗОЗМІННИМ ФОКУСУВАННЯМ ДЛЯ МЕДИЧНИХ ПРИСКОРЮВАЧІВ ВАЖКИХ ІОНІВ

Y. Iwata*, T. Fujisawa, T. Furukawa, S. Hojo, M. Kanazawa, N. Miyahara, T. Murakami, M. Muramatsu, K. Noda, H. Ogawa, Y. Sakamoto, S. Yamada, K. Yamamoto, NIRS, 4-9-1 Anagawa, Inage, Chiba 263-8555, Japan

10 T. Fujimoto T. Takeuchi, AEC, 2-12-1 Konakadai, Inage, Chiba 263-8555, Japan.

T. Mitsumoto, H. Tsutsui, T. Ueda, T. Watanabe, Sumitomo Heavy Industries (SHI), Ltd., 9-11, Kita-Shinagawa 5, Shinagawa, Tokyo 141-8686, Japan

Реферат

Сконструйовані компактні лінійні прискорювачі, що складаються з радіочастотного квадрупольного (RFQ) лінійного прискорювача і зустрічно-гребінчастого лінійного прискорювача з трубками дрейфу Н-типу (ІН-DTL), що має ту ж робочу частоту 200 МГц, для інжектора медичних прискорювачів важких іонів. Для фокусування пучка ІН-DTL, застосовували спосіб фазозмінного фокусування (APF). Загальна довжина лінійного прискорювача RFQ і APF ІН-DTL становить приблизно 6 м. За допомогою двох лінійних прискорювачів, іони вуглецю, продуковані джерелом іонів ECR (ECRIS), можуть прискорюватися аж до 4,0 МеВ/а.о.м. Компактні лінійні прискорювачі були сконструйовані і встановлені в NIRS. Автори даного винаходу вперше досягли успіху в прискоренні іонів вуглецю за допомогою лінійного прискорювача APF. Представлене існуюче положення справ для компактних лінійних прискорювачів, а також результати тестів прискорення.

25 ВСТУП

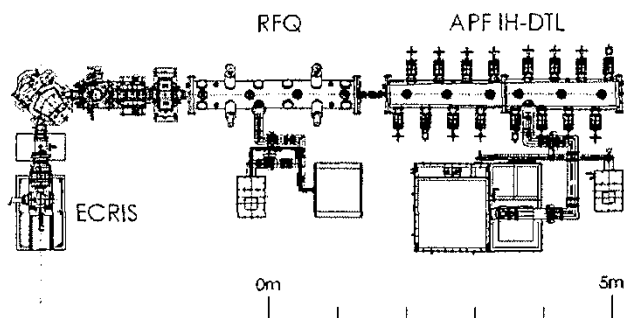
В National Institute of Radiological Sciences (NIRS), терапію злоякісних пухлин з використанням високоенергетичних іонів вуглецю з медичного прискорювача важких іонів в Чибі (NIMAC) проводять з червня 1994 року [1]. До теперішнього часу, в NIRS проведене лікування 2600 пацієнтів. Внаслідок успішних клінічних результатів протягом більше ніж десяти років, був запропонований ряд проектів по конструюванню цих прискорювальних комплексів, призначених для лікування злоякісної пухлини, по всьому світу. Оскільки ці існуючі прискорювальні комплекси є дорогими і мають великі розміри, для збільшення застосування терапії важкими іонами потрібна розробка економічно ефективних і компактних прискорювачів для комплексів на базі лікарень.

35 При розробці прискорювального комплексу на базі лікарні, ключову роль грає конструкція інжектора, оскільки існуючі лінійні прискорювачі важких іонів є досить великими. Розмір інжектора буде впливати на загальний розмір комплексу, а також на загальну вартість конструкції. Таким чином, автори розробили компактний інжектор для медичних прискорювачів важких іонів.

40 Компактний інжектор складається з ECRIS і двох лінійних прискорювачів, які являють собою лінійний прискорювач RFQ і ІН-DTL, що мають однакову робочу частоту 200 МГц. Для фокусування пучка в ІН-DTL застосовували спосіб APF. Енергії інжекції і виходу для двох лінійних прискорювачів узагальнено представлені в таблиці 1. В наступних розділах описане існуюче положення справ для компактного інжектора і результати тестів прискорення пучка.

45 КОМПАКТНИЙ ІНЖЕКТОР

Схематичне креслення компактного інжектора подане на фіг. 1. Як джерело іонів використовували постійний магніт ECRIS 10 ГГц [2]. Використання постійного магніту для одержання усього необхідного магнітного поля дозволило авторам сконструювати досить просте і економічно ефективне джерело іонів, оскільки воно не потребує якого-небудь джерела живлення, а також громіздкої охолоджувальної системи. ECRIS спочатку був виготовлений і протестований в NIRS. В результаті було виявлено, що ECRIS може продукувати $^{12}\text{C}^{4+}$ з більше ніж 400 е-мкА при витягувальній напрузі 30 кВ, відповідній енергії іонів 10 кеВ/а.о.м.



Фіг. 1. Схематичне креслення компактного інжектора

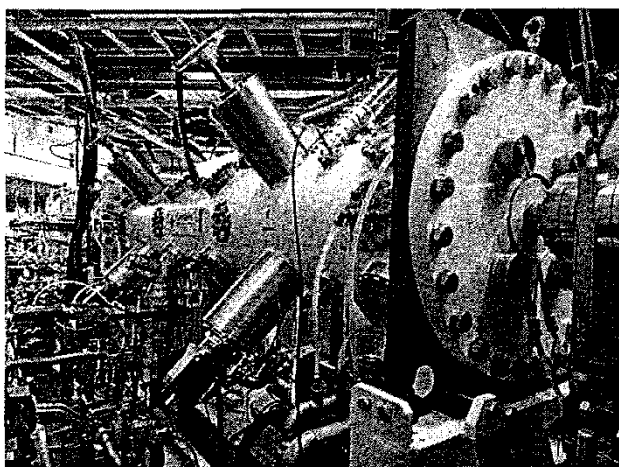
Іони, продуковані ECRIS, аналізували за допомогою лінії передачі пучка з низькою енергією (LEBT), і відбирали іони вуглецю $^{12}\text{C}^{4+}$, що мають 10 кеВ/а.о.м. Аналізовані іони вуглецю передавалися через лінію LEBT, а потім піддавалися інжекції в лінійний прискорювач RFQ. Узгодження поперечного фазового простору з лінійним прискорювачем проводили шляхом корекції фокусуючих елементів, таких як електростатичний квадрупольний триплет і магнітний соленоїд, встановлені в лінії LEBT. Поперечну випромінювальну здатність іонів вуглецю з ECRIS вимірювали з використанням лінії LEBT перед установкою лінійних прискорювачів. Передача пучка через лінію LEBT складала більше 90%.

Таблиця 1

Основні параметри компактних лінійних прискорювачів

Параметри	RFQ	IH-DTL	Одиниці
Енергія інжекції	0,01	0,61	МеВ/а.о.м.
Енергія виходу	0,61	4,0	МеВ/а.о.м.
Діюча частота	200	200	МГц
q/m	1/3	1/3	-
Довжина порожнини	2,5	3,4	м
Зовнішній діаметр резонатора	0,42	0,44	м

Лінійний прискорювач RFQ має традиційну структуру з чотирма лопатями. Він може прискорювати іони вуглецю аж до 610 кеВ/а.о.м. Шляхом оптимізації параметрів комірки для прискорення іонів вуглецю і з використанням достатньо високої робочої частоти 200 МГц, автори змогли сконструювати компактний резонатор; довжина і зовнішній діаметр резонатора становлять 2,5 м і 0,42 м, відповідно. Конструювання лінійного прискорювача RFQ було завершено в липні 2005 року, і він встановлений в NIRS. Зображення лінійного прискорювача RFQ подане на фіг. 2.



Фіг. 2. Зображення компактного лінійного прискорювача RFQ (вид зверху)

У випадку IH-DTL, для фокусування іонів, що прискорюються, був вибраний спосіб APF. У

способі використовується сила фокусування і розфокусування, забезпечувана радіочастотним полем прискорення, шляхом вибору позитивних і негативних фаз навперемінно в кожному зазорі. Аналогічно з принципом сильного фокусування, можна одержати як подовжню, так і поперечну стійкість руху. Таким чином, немає необхідності в установленні в резонатор додаткового фокусуємого елемента, що робить структуру резонатора значною мірою простою. Це також вказує на те, що пролітні трубки можуть бути виготовлені менших розмірів і коротше, і, таким чином, це дозволяє використовувати більш високу робочу частоту і більш низьку енергію інжекції, ніж будь-коли раніше у випадку загальноприйнятого DTL, такого як структура Alvarez. Хоч цей спосіб має такі привабливі ознаки, його ніколи не використовували на практиці відтоді, як він був уперше запропонований в 50-х.

Таблиця 2

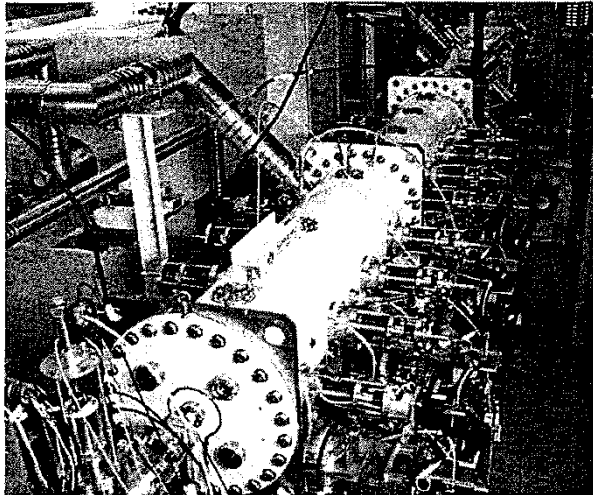
Параметри для розрахунку APF IH-DLN

Параметри	Значення	Одиниці
Кількість елементарних комірок	72	-
Нормалізована 90% поперечна випромінювальна здатність пучка, що інjektується	0,68	пт•мм•мрад
Нормалізована 90% поперечна випромінювальна здатність пучка, що виходить	0,86	пт•мм•мрад
Нормалізована 90% подовжня випромінювальна здатність пучка, що інjektується	1,3	пт•нс•кеВ/а.о.м.
Нормалізована 90% подовжня випромінювальна здатність пучка, що інjektується	1,6	пт•нс•кеВ/а.о.м.
Розсіяння енергії ($\Delta E/E$)	$\pm 0,4$	%
Передача	99,6	%

Згідно з суттю способу, сила фокусування, забезпечувана радіочастотним прискорювальним полем, є досить слабкою в порівнянні з силою фокусування магнітно сфокусованих DTL. Більше того, рух пучка для лінійного прискорювача APF суворо залежить від вибору змінних синхронних фаз, і звичайно важко оптимізувати множину синхронних фаз для одержання достатньої прийнятності, а також низької випромінювальної здатності пучка, що виходить.

З використанням синусоїдної функції для опису фазованої решітки і багаторазового проведення моделювання динаміки пучка, автори успішно оптимізували фазовану решітку, як описано в посиланнях [3, 4]. Була досягнута розрахункова передача до 99,6%, що вказує на достатню прийнятність цієї структури APF. Параметри, обчислені для APF IH-DTL, узагальнено представлені в таблиці 2.

Для резонатора APF IH-DTL використовували структуру IH. Ідея структури IH вперше була запропонована в 50-х роках. Хоч було відомо, що структура забезпечує кращий паралельний імпеданс, ніж в загальноприйнятих DTL, IH-DTL не використовували протягом багатьох десятиріч. Основною причиною цього є те, що розподіл електромагнітного (ЕМ) поля не можна було обчислити при існуючих двовимірних аналізаторах ЕМ-полів, оскільки розподіл поля в резонаторі IH суворо залежить від загальної структури резонатора. Таким чином, для визначення кінцевої структури резонатора були потрібні більш тривалі і дорогі дослідження. Після нещодавньої розробки тривимірних аналізаторів ЕМ-полів, стало можливим обчислювати ЕМ-поле прямо в резонаторі IH. Хоч ці аналізатори нещодавно були застосовані для конструювання IH-DTL, точність цих аналізаторів не підтверджена. Для підтвердження точності аналізатора і регулюючих здатностей індуктивних пристроїв настроювання, автори сконструювали повномасштабну модель резонатора APF IH-DTL [4]. Розподіл електричного поля в модельному резонаторі вимірювали з використанням способу збурень і порівнювали його з розрахунковим розподілом. Результат порівняння показав, що напругу в зазорі в модельному резонаторі можна контролювати з чудовою точністю при збереженні бажаної частоти резонатора, після проведення регулювання за допомогою індуктивних пристроїв настроювання.



Фіг. 3. Зображення APF IH-DTL (вид знизу)

На основі модельного резонатора, був розроблений проект резонатора високої потужності для APF IH-DTL. Конструювання APF IH-DTL і радіочастотних ампліфікаторів було завершено в лютому 2006 року. Зображення APF IH-DTL подане на фіг. 3. Електричне поле вимірювали і регулювали за допомогою індуктивних пристроїв настроювання. Після регулювання, в більшості випадків напругу в зазорі регулювали до розрахункової напруги з точністю в межах декількох процентів. Виміряна добротність становила 12000, що відповідає 80% від розрахункового значення ($Q_c=15000$). Необхідна радіочастотна потужність згідно з оцінкою становила 360 кВт, при умові 80% Q_c .

ТЕСТИ ПРИСКОРЕННЯ ПУЧКА

Лінійний прискорювач RFQ уперше був сконструйований і встановлений спільно з ECRIS. Перед установкою APF IH-DTL, тести прискорення пучка проводили тільки з ECRIS і лінійним прискорювачем RFQ. Розподіли енергії і фазового простору пучка вуглеводів, що виходить, який має енергію 610 кеВ/а.о.м., вимірювали і порівнювали зі значеннями, обчисленими за допомогою коду PARMTEQ. В результаті було виявлено, що виміряні розподіли досить добре відображали розрахункові розподіли.

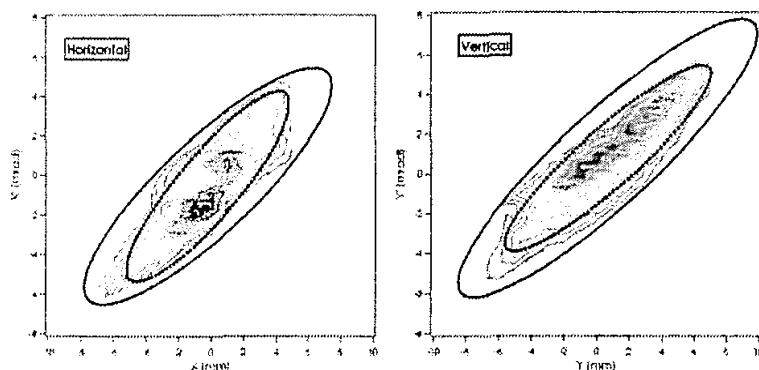
Після тестів прискорення пучка в лінійному прискорювачі RFQ, встановлювали APF IH-DTL після лінійного прискорювача RFQ. Між лінійним прискорювачем RFQ і APF IH-DTL встановлювали магнітний квадрупольний триплет для узгодження поперечного фазового простору. Загальна довжина триплету становила приблизно 38 см. Узгоджений пучок повинен був інjektуватися в APF IH-DTL і, в результаті, прискорюватися до 4,0 МеВ/а.о.м.

Після введення в експлуатацію всієї компактної інжекторної системи, завершеної в березні 2006 року, в резонатор APF IH-DTL доставлялася радіочастотна потужність, генерована трьома радіочастотними підсилювачами, що мають максимальний вихід 500 кВт. Після адаптації на протязі декількох діб, розрахункова потужність 360 кВт була успішно подана в резонатор без яких-небудь проблем.

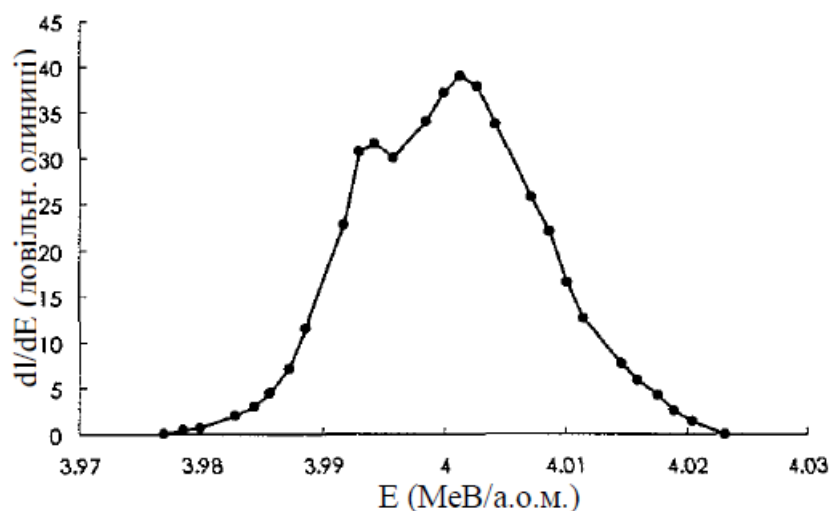
Потім проводили тести прискорення пучків, і автори успішно прискорили іони вуглецю. Пучок, що виходить, вимірювали за допомогою лінії аналізу пучка, розташованої після APF IH-DTL. Виміряна інтенсивність пучка іонів $^{12}\text{C}^{4+}$, що виходить з APF IH-DTL, становила 390 е-мкА, що в два рази більше, ніж потрібно для лікування.

Передача пучка в цілій інжекторній системі, включаючи LEBT, лінійний прискорювач RFQ і APF IH-DTL, досягла аж до 79%. При відомій передачі LEBT і лінійного прискорювача RFQ було оцінено, що передача через APF IH-DTL становить практично 100%.

Розподіли поперечного фазового простору вимірювали за допомогою пари щілин і профільного монітора, встановленого в лінії аналізу пучка, результати подані на фіг. 4. Розподіли були приведені відповідно до еліптичної функції, як показано на кривих фіг. 4. Було оцінено, що нормалізована 90% випромінювальна здатність для обох координат шляхом підгонки становила приблизно $1,0 \pi \cdot \text{мм} \cdot \text{мрад}$, що було трохи вище, ніж розрахункове значення, наведене в таблиці 2. Розподіл енергії прискорених іонів $^{12}\text{C}^{4+}$ був виміряний, як показано на фіг. 5. Середня енергія і розширення приблизно склали $E_{\text{ave}}=4,0 \text{ МеВ/а.о.м.}$ і $\Delta E/E=\pm 0,4\%$, відповідно, які добре узгоджувалися з обчисленими значеннями. Автори зазначають, що ці виміряні параметри можуть задовольняти вимоги для проекту синхротронного кільця авторів.



Фіг. 4. Виміряні розподіли поперечного фазового простору для іонів вуглецю ($^{12}\text{C}^{4+}$), що виходять з APF IH-DTL. Суцільні і пунктирні криві вказують результати для 100% і 90% відповідності випромінювальної здатності.



Фіг. 5. Вимірний розподіл енергії для $^{12}\text{C}^{4+}$

УЗАГАЛЬНЕННЯ

Був спроектований і сконструйований компактний інжектор, що складається з ECRIS і двох лінійних прискорювачів, які являють собою RFQ і APF IH-DTL. Проведені тести прискорення, і автори уперше успішно прискорили іони вуглецю за допомогою лінійного прискорювача APF. Результати тестів далі продемонстрували його чудові експлуатаційні якості.

Загальна довжина двох лінійних прискорювачів була знижена приблизно на 6 м, що значно коротше, ніж довжина існуючих лінійних прискорювачів важких іонів. Внаслідок цього успішного результату, почалося кінцеве проектування і конструювання комплексу на базі лікарні.

ПОСИЛАННЯ

*Автор, що веде листування. E-mail: y_iwata@nirs.go.jp

[1] Hirao Y. et al., Ann. Rep. HIMAC, NIRS-M-89/HIMAC-001 (1992).

[2] Muramatsu M. et al., Rev. of Sci. Instrum., 76, 113304 (2005).

[3] Iwata Y. et al., Proceedings of EPAC04, Lucerne, Switzerland, 2631 (2004).

[4] Iwata Y. et al., Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A (submitted).

08 Application of Accelerator, Technology Transfer and Industrial Relations

U01 Medical Applications

ДОДАТОК Е

ПОЛОЖЕННЯ СПРАВ ДЛЯ НАДПРОВІДНОГО ДЖЕРЕЛА ІОНІВ ECR VENUS

M.A. Leitner, C.M. Lyneis, D.C. Wutte, C.E. Taylor, S.R. Abbott

LBNL, Berkeley, CA94720, USA

Email: MLeitner@lbl.gov WWW: <http://ecrgroup.lbl.gov>

Реферат

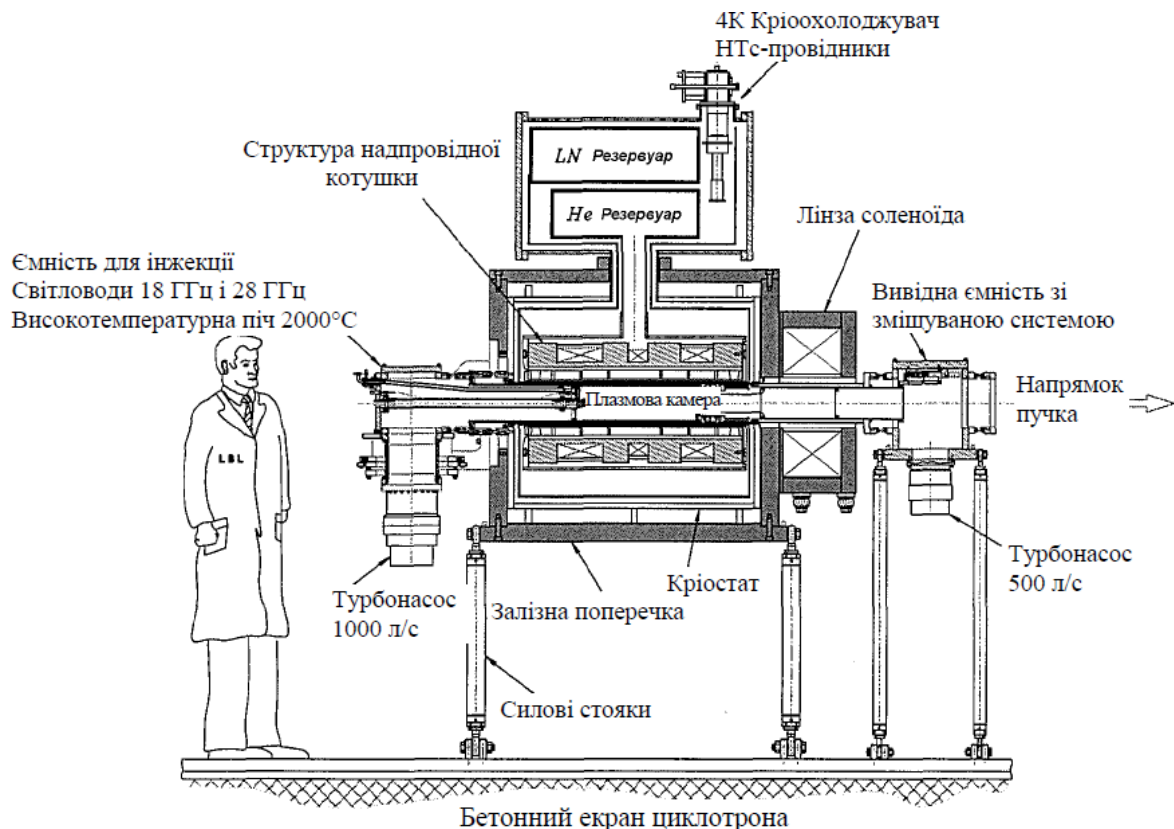
У LBNL на 88-дюймовому (2,2-м) циклотроні розробляється нове надпровідне джерело іонів

ECR з дуже високим магнітним полем, VENUS. Воно буде підвищувати максимальну енергію і інтенсивність для важких іонів з циклотрона, зокрема, для іонів з масою більше 60. Також воно буде служити як R&D-джерело іонів для передбачуваного проекту прискорювача рідких ізотопів (RIA) в США, який вимагає аж до 10 пмкА U^{30+} . Структура надпровідного магніту складається з трьох соленоїдів і шести котушок з рейстрексами з полями заліза, що формують секступоль. Котушки призначені для генерування осьового дзеркального поля 4 Т при інжекції і 3 Т при виході і радіального секступольного поля 2,4 Т в стінці камери плазми. Представлені результати тестів магнітних котушок, які перевершили конструктивні вимоги при мінімальній підготовці. Магнітний вузол з його кріостатом буде поміщений в поле заліза, і, таким чином, він повинен бути сконструйований для протистояння яким-небудь можливим силам між котушкою і залізом, які можуть складати до 35000 кг-сили. Транспортна лінія для пучка з низькою енергією (LEBT) і система аналізу маси джерела іонів призначені для передачі протон-еквівалентного струму 25 мА при вивідній напрузі 20 кВ. Розглядається конструкція джерела іонів і LEBT.

1 ВСТУП

Надпровідне джерело іонів ECR (ECRIS) VENUS, прогрес R&D якого був раніше документовані [1, 2], на даний час починає свою фазу конструювання. Проект VENUS націлений на наступні суттєві поліпшення для ECRIS:

1. Досягнення найбільш високих магнітних полів, одержаних до цього часу в ECRIS, для поліпшення утримання плазми.
2. Використання комерційно доступного підсилювача гіротрона CW, 28 ГГц, 10 кВт, для того, щоб скористатися високими магнітними полями і великим об'ємом плазми.
3. Розробка нових схем фіксації для надпровідних котушок для протистояння сильним магнітним силам.
4. Використання сучасного кріогенного обладнання з кріоохолоджувачами і провідників з високою T_c , для усунення необхідності в системі заповнення рідким He.



5. Розробка системи підвіски з холодною масою, яка може протистояти сильним магнітним полям, які зустрічаються в конструкціях ECRIS, і одночасно підтримувати низький витік тепла, щоб дати можливість використання кріоохолоджувачів.

6. Розробка зменшеної високотемпературної печі (~2000°C) для вмонтовування в джерело іонів по осі.

7. Розробка алюмінієвої камери плазми, що має оболонку, яка забезпечує достатнє охолодження стінок і підтримує максимальний об'єм плазми.

8. Збільшення ємності електричної ізоляції джерела для полегшення роботи при більш високих вивідних напругах.

9. Розробка системи для виведення і аналізу пучка, яка може передавати більш високу очікувану інтенсивність пучка. Високе магнітне поле (аж до 3 Т) області виведення приводить до різних фокусуючих властивостей для різних іонів, таким чином, вимагаючи універсальної системи передачі.

Для того, щоб продемонструвати ці технологічні досягнення, деякі параметри конструкції VENUS порівнюються з відповідними параметрами двох існуючих джерел іонів ECR LBL [3] в таблиці 1.

Таблиця 1

Порівняння між джерелами іонів ECR LBNL

	ECR	AECR	VENUS
Магнітне поле: ампер-витки	231000	317000	3000000
Магнітне поле: поле піка	0,4 Т	1,7 Т	4 Т
Мікрохвилі: частота	6,4 ГГц	10 ГГц+ 14 ГГц	18 ГГц+ 28 ГГц
Мікрохвилі: загальна потужність	600 Вт	2600 Вт	14000 Вт
Вихід: високовольтний	10 кВ	15 кВ	30 кВ

2. КОНСТРУКЦІЯ ДЖЕРЕЛА

На фіг. 1 представлений механічний план іонного джерела VENUS. Камера плазми виготовлена з алюмінієвої трубки з висвердленими рушничними свердлами каналами для охолодження водою. Алюміній забезпечує джерела холодних електронів для плазми. Цей спосіб розроблений і протестований на LBNL AECR. На доповнення до сприятливих властивостей вторинної емісії алюмінієвої стінки, які є наслідком утворення Al_2O_3 на поверхні, алюміній є у високій мірі стійким до плазмового травлення. Це знижує контамінацію в плазмі іонами зі стінки. Для подальшого збільшення чистоти вакууму, все джерело і лінія пучка оточені металом.

Три мікрохвильових джерела, що не лежать на осі, а також дві печі і зміщений диск, вмонтовані з боку котушки для інжекції. Автори розробили високотемпературну ($>2000^\circ\text{C}$) зменшену піч, яка підігнана через з'єднувальний 2-3/4" фланець (conflat). Піч на даний час виготовляється і спочатку вона буде протестована в джерелі AECR. Зміщений диск має форму зірки для переривання плазми і, проте, забезпечує достатньо простору для світловоду і інших доступів. Відкритий простір зміщеного диска є єдиною можливістю накачування вакууму для камери плазми. Враховуючи обмежену провідність інжекційної ємності 1000 л/с, турбонасос забезпечить достатнє перекачування в камеру плазми.

Протягом першого року роботи два підсилювачі на клістріні CPI 18 ГГц (VKU-7791A12) забезпечать загальну потужність мікрохвиль аж до 5 кВт CW на виході з ампліфікатора. На більш пізній фазі проекту, планується удосконалити VENUS за допомогою системи гіротрона CPI 28 ГГц (VGA8028), яка може доставляти загальну потужність 10 кВт CW. Автори чекають, що тільки така мікрохвильова система забезпечить оптимальне застосування високого магнітного поля і великого об'єму плазми VENUS.

Також на фіг. 1 показаний торець екрануючої поперечки із заліза, яка призначена для зниження магнітного поля розсіювання за межами поперечки до <50 Гс. Таке низьке магнітне поле потрібне - крім заходів безпеки - для криоохолоджувачів і HTc-провідників, розташованих в криогенній башті обслуговування вище структури магніту. HTc-провідники, які мінімізують вихід тепла з криостата, гасять в деякій мірі рівень магнітного поля (залежно від струму в провідниках).

На даний час автори конструюють криостат VENUS в WANG NMR Inc. в Livermore, CA, де були намотані всі з надпровідних магнітних спіралей. Виготовлення магнітної структури було завершено осінню 1999. Його конструкція була поліпшена в декількох аспектах в порівнянні з прототипним магнітом [2, 4]. Є обов'язковим усунення якого-небудь можливого руху надпровідних спіралей, щоб уникнути гасіння надпровідних проводів. Як описано в [2, 4], існуючі схеми фіксації не можуть в достатній мірі утримати секступольні котушки. Таким чином, автори розробили новий спосіб фіксації: розширювані камери, що складаються з двох плоских листів з нержавіючої сталі товщиною 0,25 мм, укладених стосом і зварених на краях, поміщених вздовж і на кінці секступольних катушок. До кожної камери приварена трубка з нержавіючої

сталі діаметром 3 мм OD, через яку рідина може герметизувати простір між двома стальними листами. Коли камери знаходяться на місці, секступольна система нагрівається до 65°C. Азимутальні камери заповнюють до 10,4 МПа і кінцеву камеру до 2,6 МПа рідким металом, що має температуру плавлення 47,2°C. Сплав, Incaloy 117, має дуже невелику зміну об'єму в процесі затвердіння. Таким чином, котушки одноманітно стискаються азимутально і радіально.

Успіх нової схеми фіксації і інших удосконалень був продемонстрований в ході тестів магніту систем надпровідних котушок (аксіальних і секступольних котушок) осінню 1999 року [4]. Секступольні котушки досягли більше 125% розрахункового струму котушки після тільки п'яти пробних гасінь при тестуванні автоматично. При максимальному полі соленоїда, секступольна котушка досягала більше з 125% розрахункового поля після чотирьох додаткових пробних гасінь (котушки соленоїда не піддавалися гасінню аж до меж підведення енергії в попередньому тесті). Загалом, магнітна система VENUS перевершує вимоги внаслідок утилізації постійно закачуваних "розширюваних прокладок", таким чином, забезпечуючи найбільш високі магнітні поля, будь-коли досягнуті в конфігурації ECR-котушки.

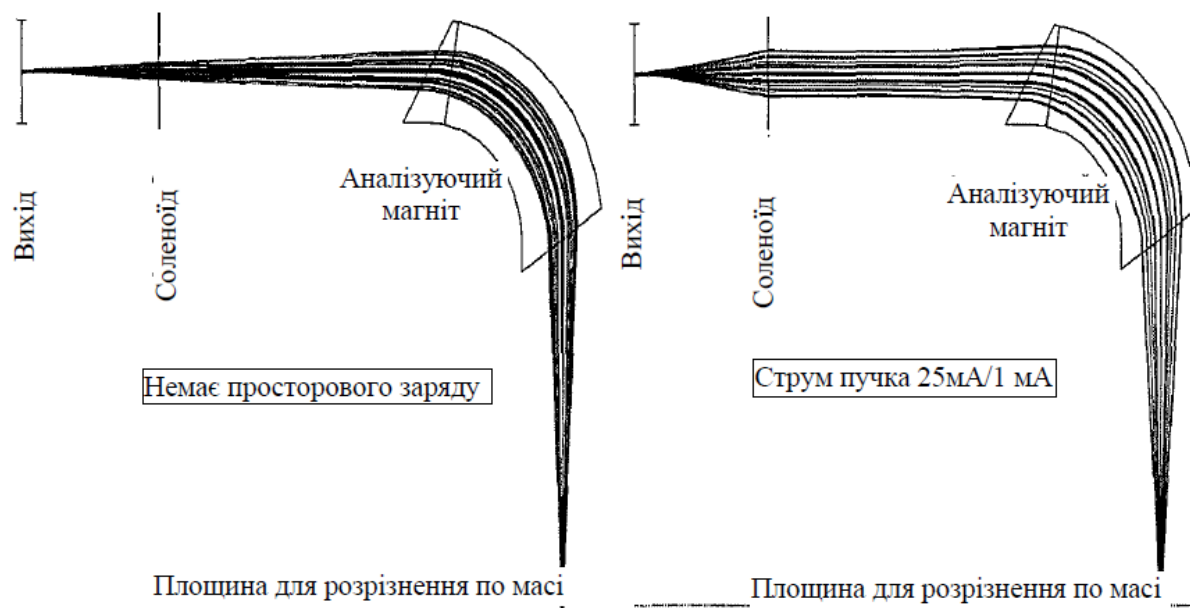
Виготовлення кріостата і компонентів джерела триватиме до кінця цього року. Перші тести пучка запланували на літо 2000 після збирання лінії пучка.

3. ПЕРЕДАЧА ПУЧКА З НИЗЬКОЮ ЕНЕРГІЄЮ

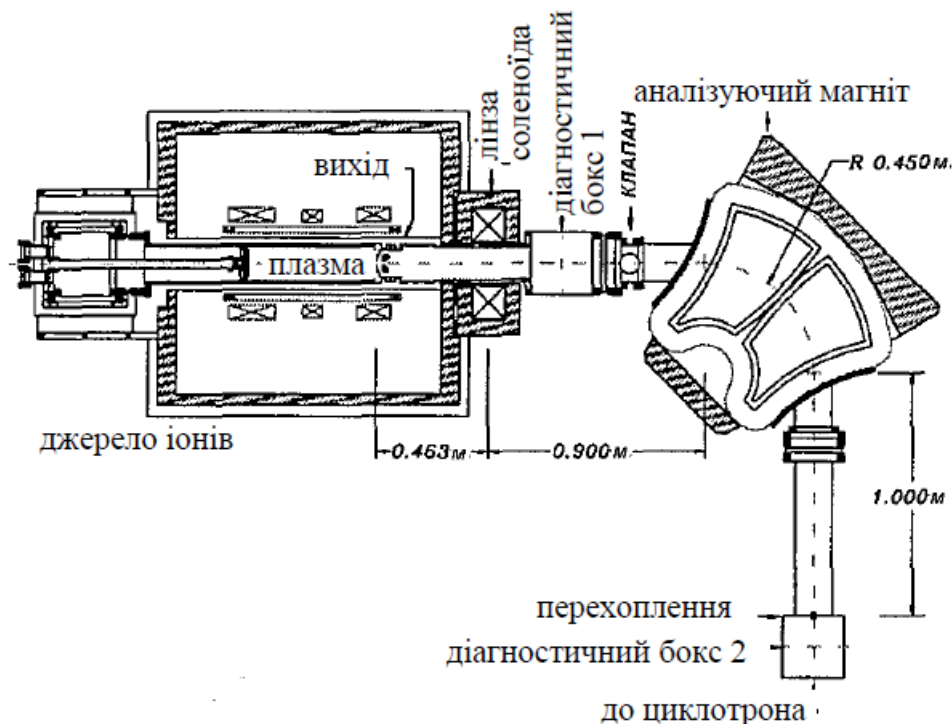
Ефект високого магнітного поля джерела іонів (аж до 3 Т) на вихід пучка іонів і відповідність з лінією пучка досліджений в [2, 5]. Різні стани заряду фокусуються по-різному у високому магнітному полі надпровідного ECR-джерела іонів. Це приводить до конкретних картин випромінювальної здатності, де стан заряду орієнтований по-різному в фазовому просторі. Для роботи 88-дюймового (2,2-м) циклотрона, LEBT повинен бути достатньо універсальним для передачі багатьох різних пучків іонів і станів заряду при різних вивідних напругах.

Гнучкість регулювання існуючих ліній пучків LBL ECR є наслідком вставлення лінз соленоїда між магнітом на виході і аналізуючим магнітом. У цій схемі лінза соленоїда фокусує пучок, що виходить, на першій фокусній точці аналізуючого магніту. Моделювання оптики іонів демонструє, що невелике перехоплення перед аналізуючим магнітом індукуює сильні відхилення в пучках іонів з високим просторовим зарядом. Крім того, магнітне поле лінзи соленоїда повинно складати більше одного Тесла для витяжних напруг (аж до 30 кВ), враховуючи VENUS.

Таким чином, автори вирішили усунути перехоплення перед аналізуючим магнітом. На даний час єдиним призначенням лінзи соленоїда є корекція кута пучка, що іде до магніту (див. фіг. 2 і 3). Істинний діаметр пучка не можна контролювати однією лінзою соленоїда. Таким чином, для адаптації до найбільш високої очікуваної інтенсивності пучка повинен бути вибраний достатньо великий зазор магніту.



Фіг. 3: Моделювання передачі пучка з низькою енергією (GLOS) в VENUS для різних струмів пучка, що виходить (друге число стосується струму після аналізуючого магніту)



Фіг. 3: Зовнішній вигляд лінії пучка VENUS

Такий багатоцільовий аналізуючий магніт на даний час конструюється і він буде включати два квадрупольних і два секступольних моменти на краях магніту і два секступольних моменти в центрі магніту для компенсації ефектів більш високого порядку. Для визначення точної форми поля аналізуючого магніту необхідні 3D-обчислення для магніту (Tosca 3D). Розрізнення магніту буде складати $m/\Delta m \sim 100$, його радіус пучка буде становити 45 см, і його зазор між полюсами буде становити 22 см.

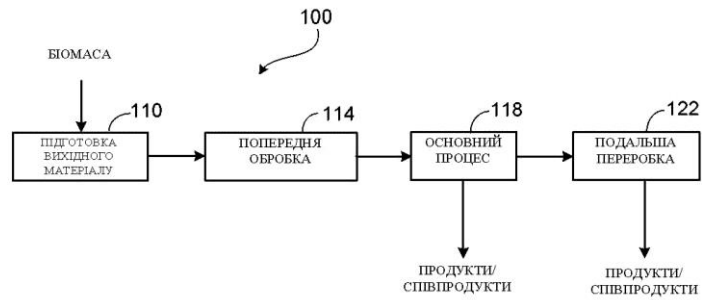
ПОСИЛАННЯ

- [1] Lyneis C.M., Xie Z.Q. and Taylor C.E., Review of Scientific Instruments 69(2), 682 (1998).
 - [2] Leitner M.A. et al., Proceedings of the 14th International Workshop on ECR Sources (ECRISV9), CERN, Geneva, Switzerland, May 3-6, 1999, p. 66.
 - [3] Wutte D., Leitner M.A. and Lyneis C.M., Proceedings of the European Particle Accelerator Conference (EPAC 2000), Vienna, Austria, June 26-30, 2000.
 - [4] Taylor C. et al., IEEE Transactions on Applied Superconductivity 10(1), 224 (2000).
 - [5] Wutte D. et al., Proceedings of the Eighth International Conference on Heavy-Ion Accelerator Technology (HIAT 1998), Argonne, Illinois, October 5-9, 1998, p. 384.
- Proceeding of EPAC 2000, Vienna, Austria.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб приготування корму для тварин, при цьому спосіб включає обробку лігноцелюлозної біомаси опроміненням пучком електронів в загальній дозі принаймні 5 Мрад для зменшення неподатливості біомаси, і інокуляцію біомаси зі зменшеною неподатливістю мікроорганізмом для одержання поживних речовин, вибраних з групи, що складається з вітамінів, жирів та масел, таким чином з одержанням корму для тварин з підвищеним вмістом поживних речовин, вибраних з групи, що складається з вітамінів, жирів та масел.
2. Спосіб за п. 1, в якому біомаса вибрана з групи, що складається з паперу, паперової продукції, паперових відходів, деревини, пресованої деревини, деревної тирси, сільськогосподарських відходів, стічних вод, силосу, трав, рисового лушпиння, макухи, бавовни, джуту, пеньки, льону, бамбука, сизалю, абаки, соломи, серцевин кукурудзяних качанів, кукурудзяної соломи, проса, люцерни, сіна, кокосових волокон, морської трави, водоростей і їх сумішей.
3. Спосіб за п. 1, в якому біомаса має внутрішні волокна і є роздробленою до тієї міри, щоб внутрішні волокна були по суті оголені, і/або в якому біомаса має площу поверхні ВЕТ більше ніж приблизно $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$ і об'ємну густину менше ніж приблизно $0,5 \text{ г}/\text{см}^3$.

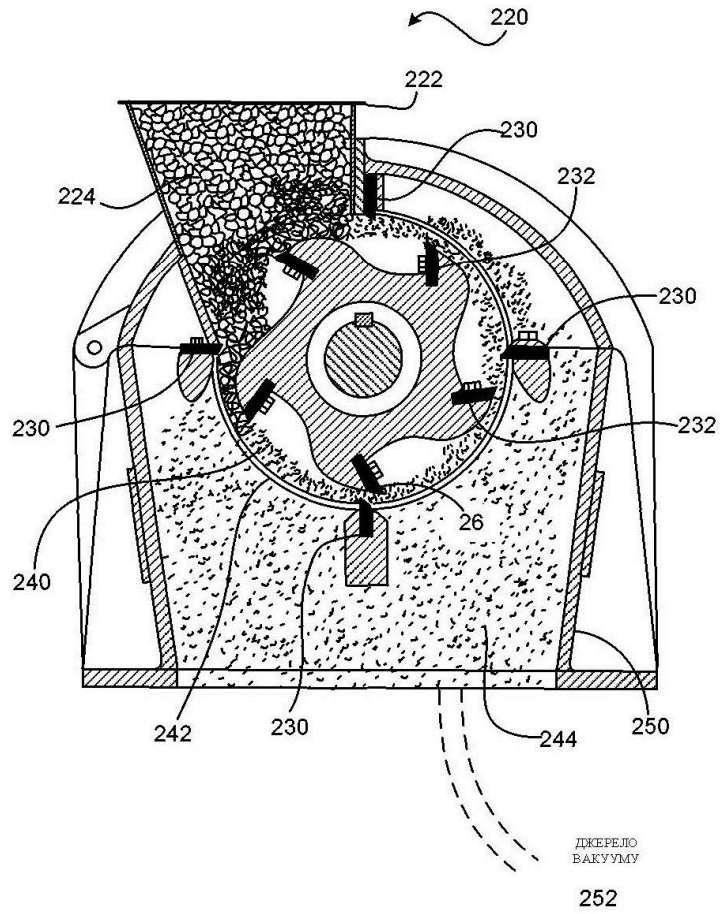
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому рівень дози пучка електронів становить від приблизно 1 Мрад /с до 10 Мрад/с.
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому пучок електронів випромінюється з пристрою, що має потужність від 1 кВт до 500 кВт.



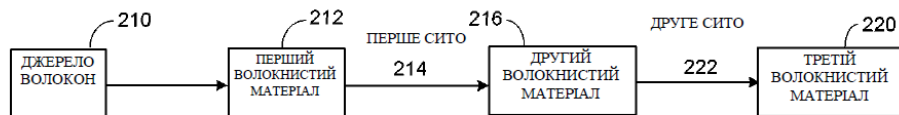
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

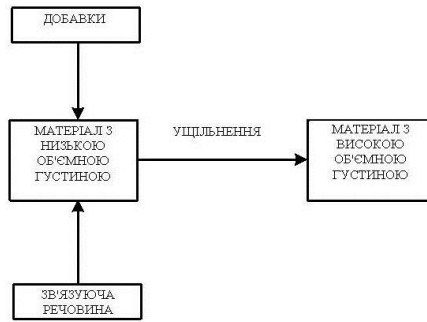


Fig. 5

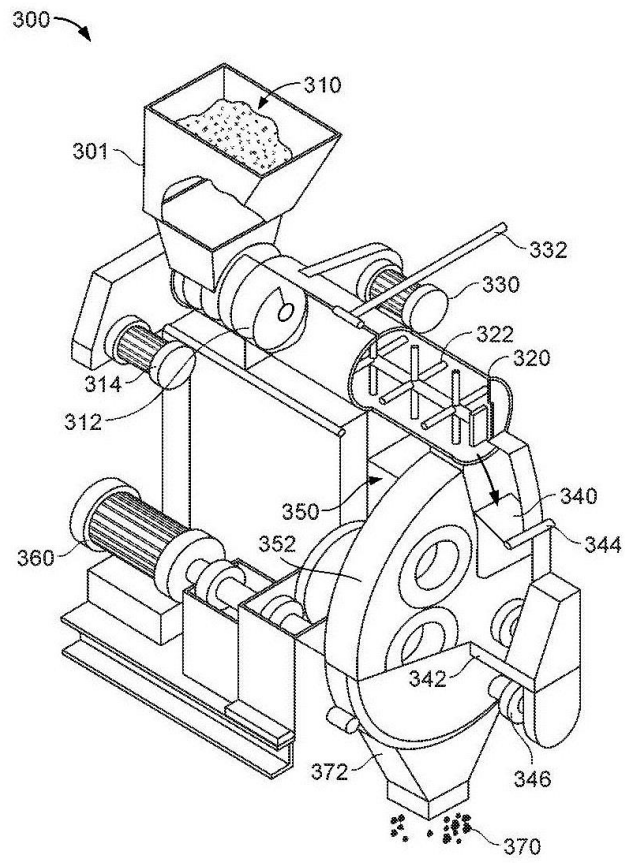
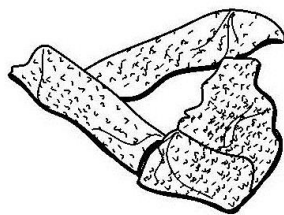
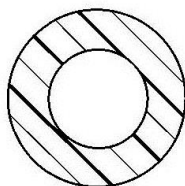


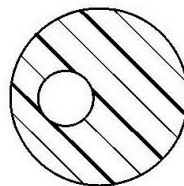
Fig. 6



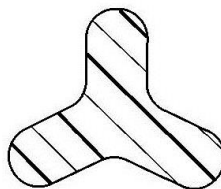
Фиг. 7А



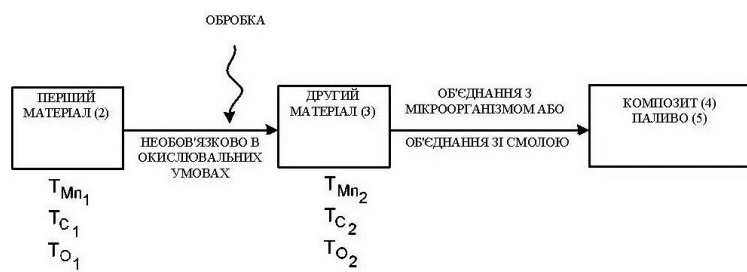
Фиг. 7В



Фиг. 7С



Фиг. 7D



Фиг. 8

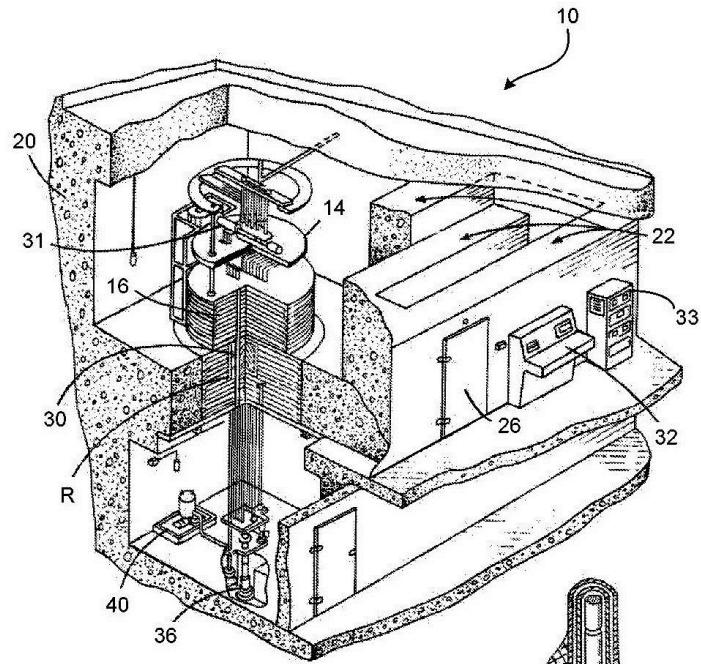


Fig. 9

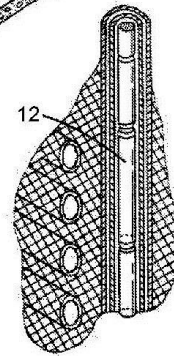
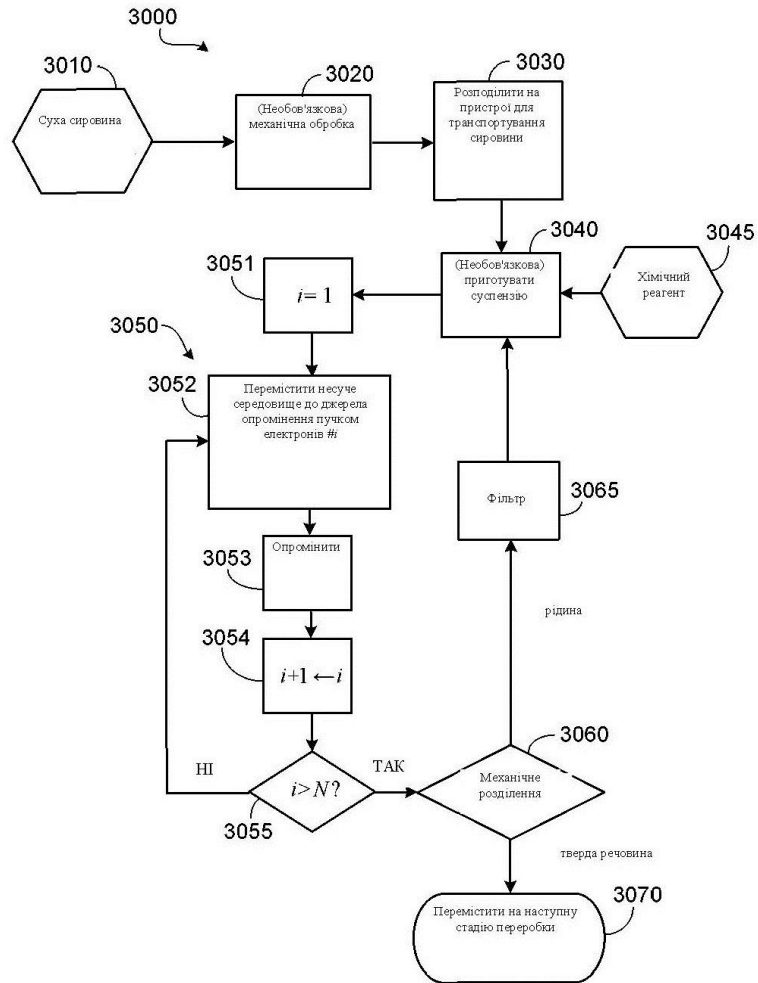
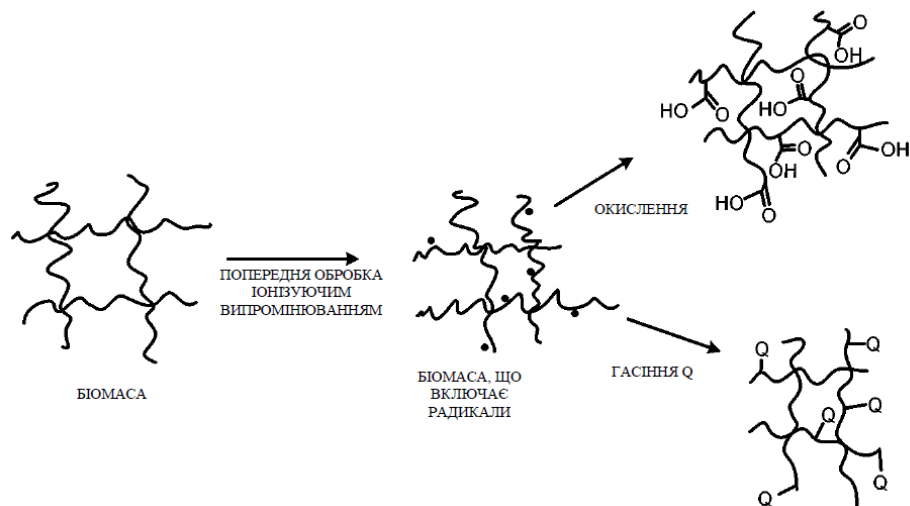


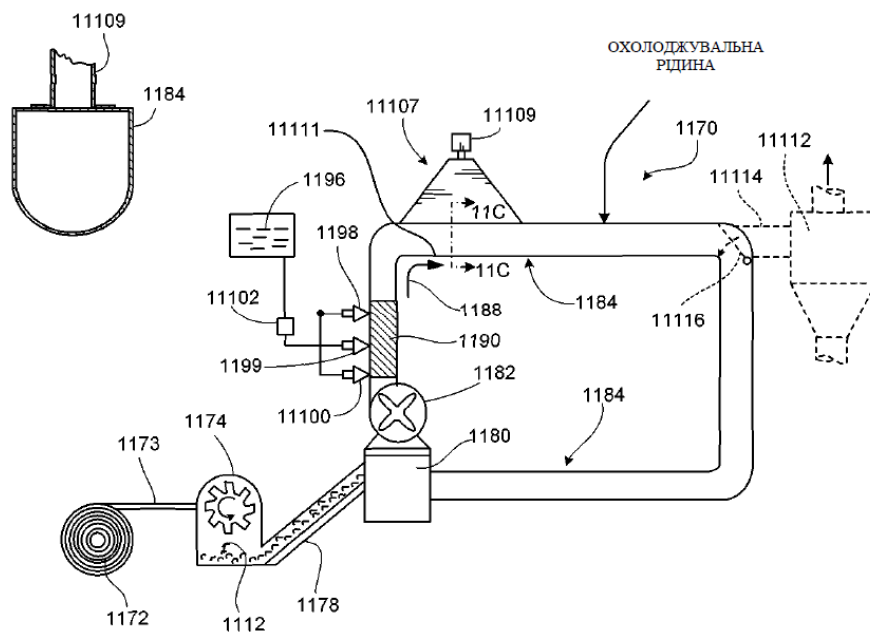
Fig. 10



Фіг. 11



Фіг. 11А



Фіг. 11В

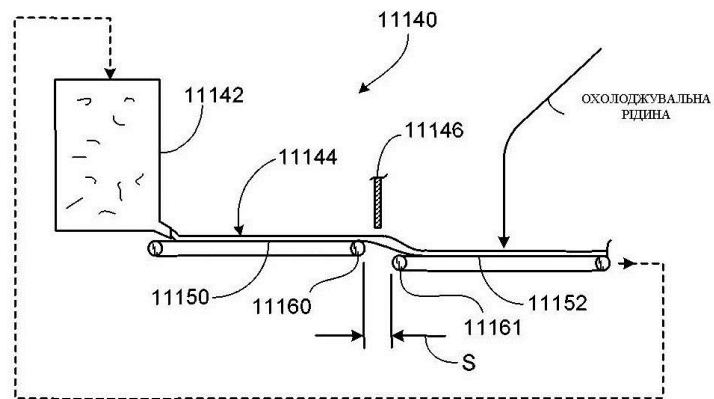


Fig. 11E

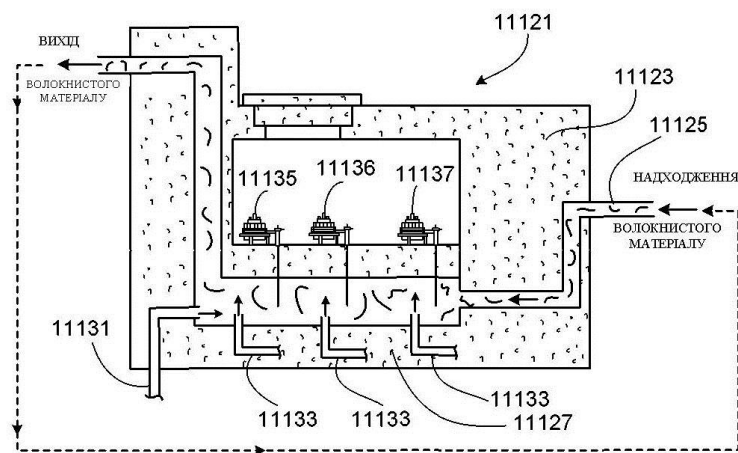


Fig. 11D

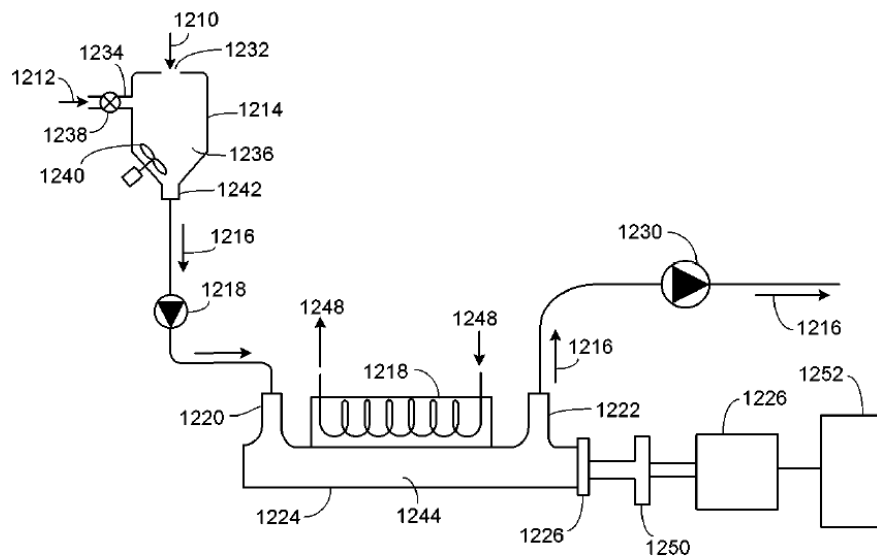
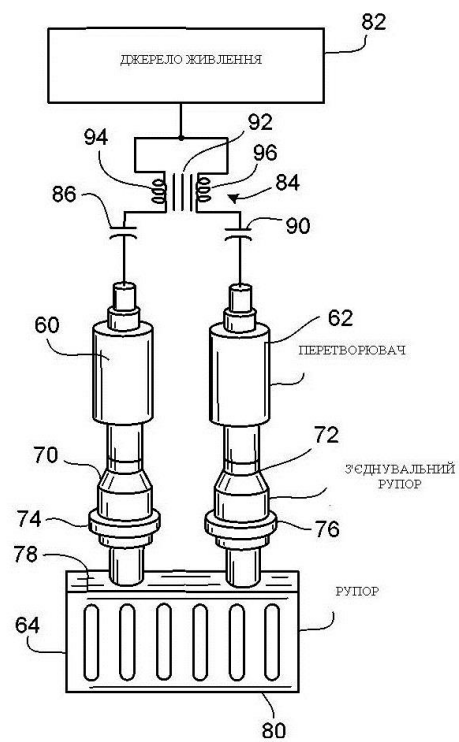
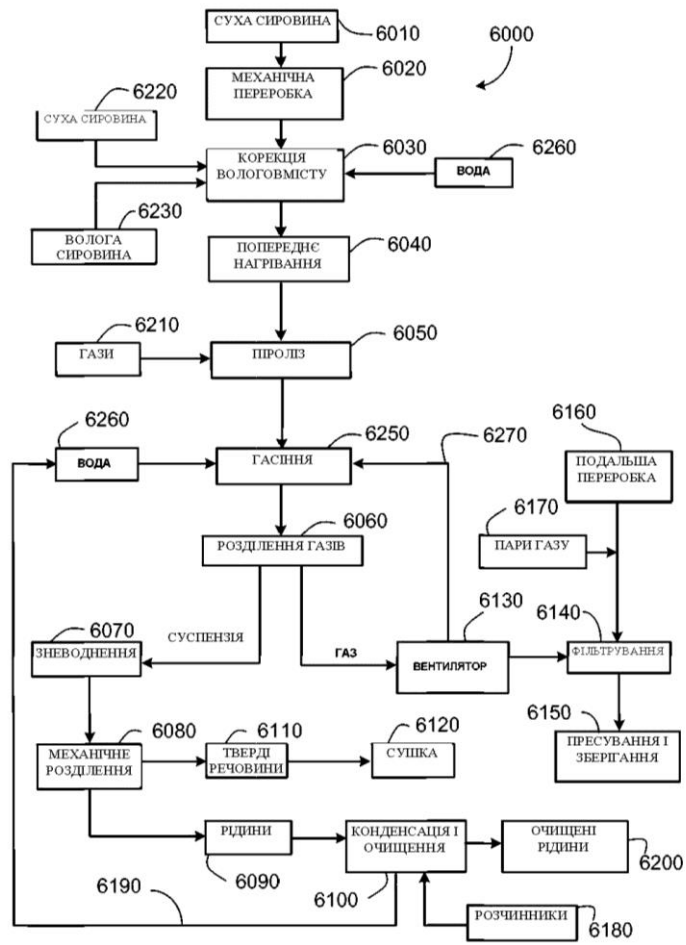


Fig. 12



Фіг. 13



Фиг. 14

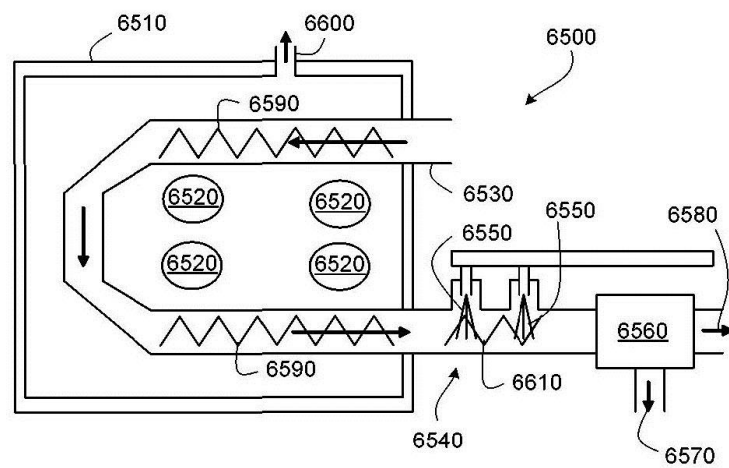


Fig. 15

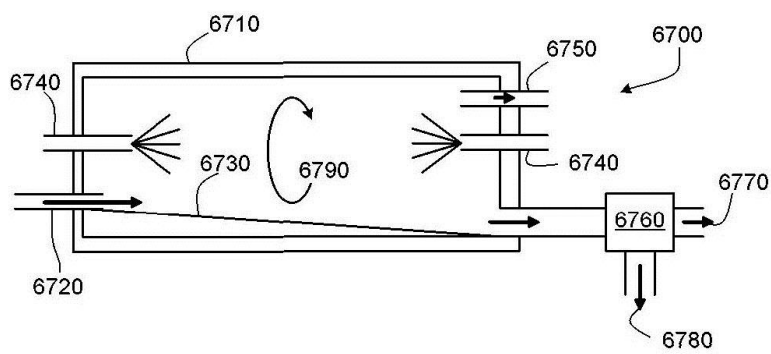
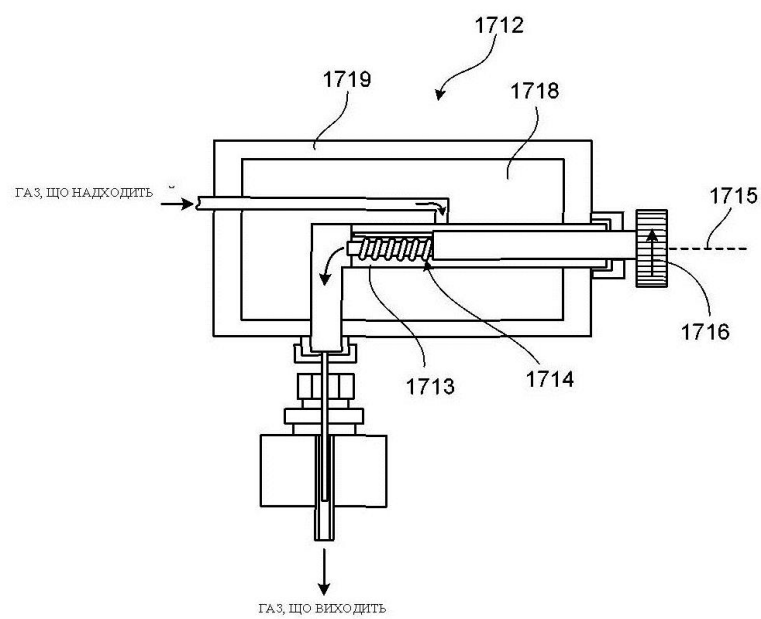
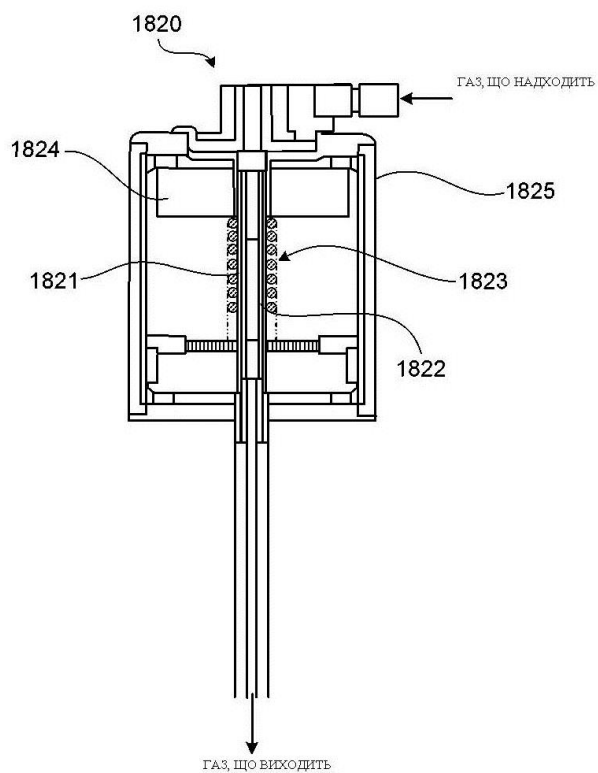


Fig. 16



Фіг. 17



Фіг. 18

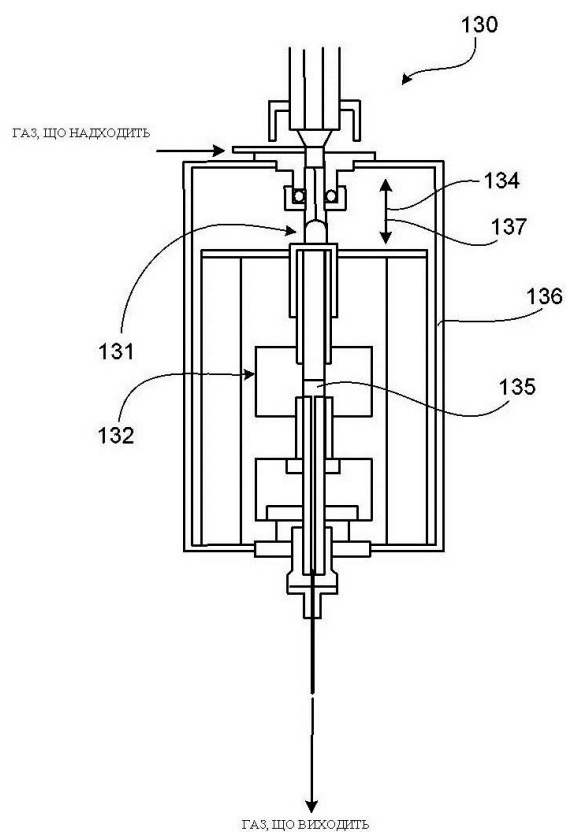


Fig. 19

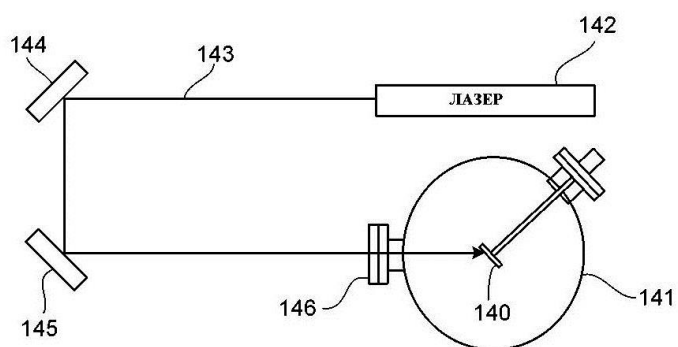


Fig. 20

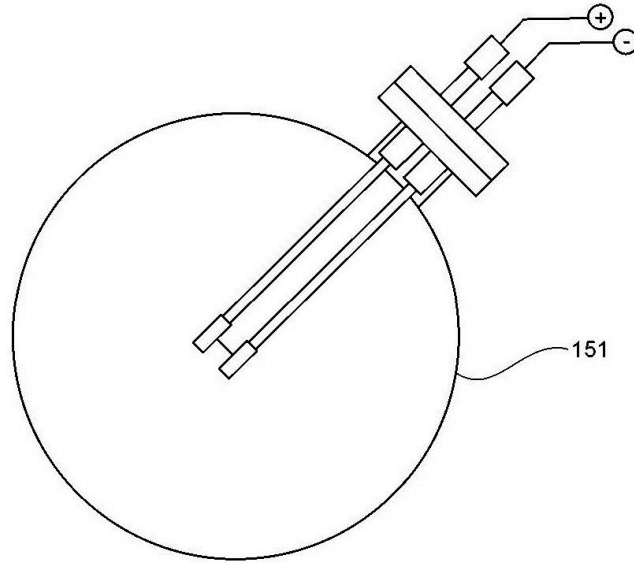


Fig. 21

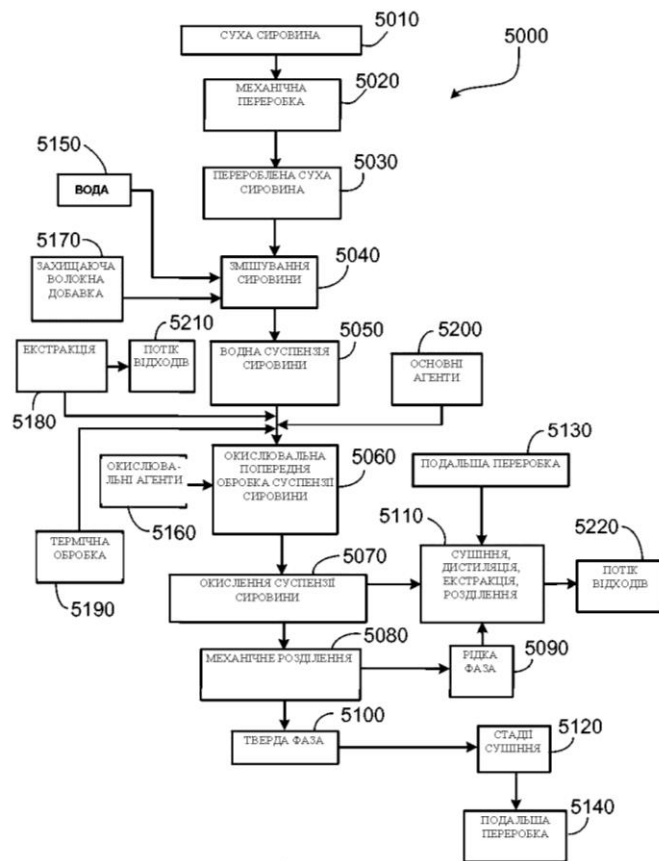


Fig. 22

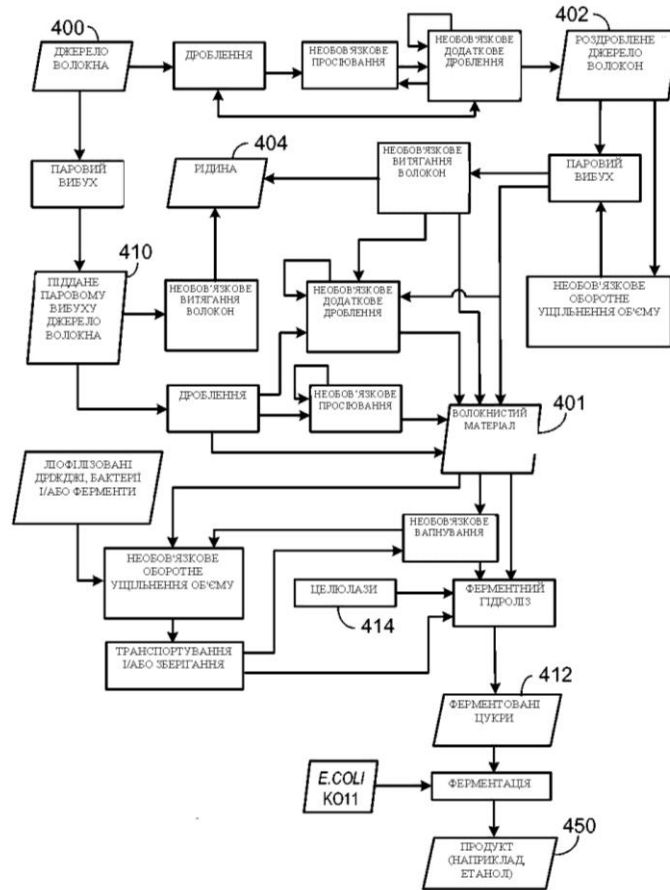


Fig. 23

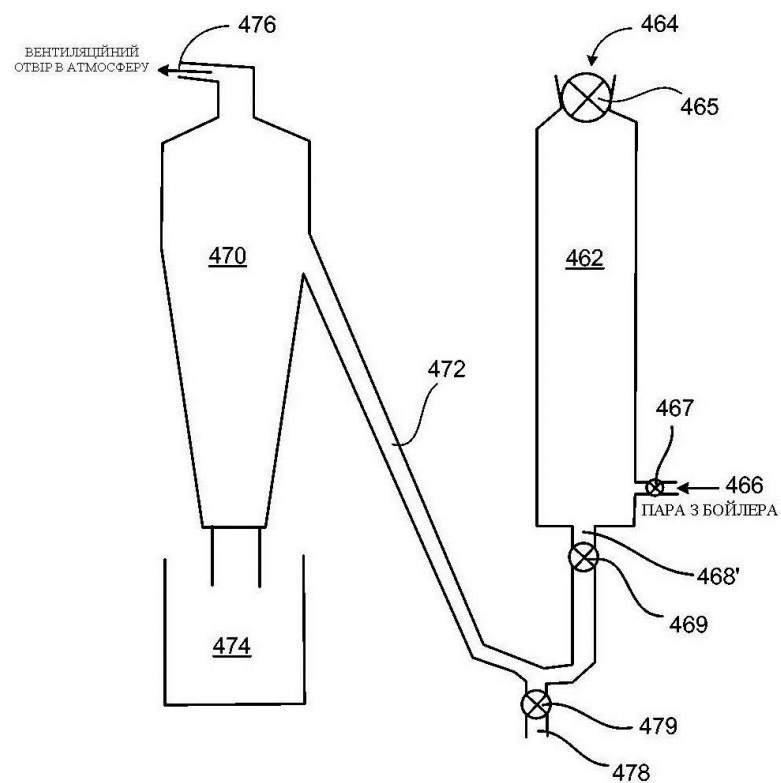


Fig. 24

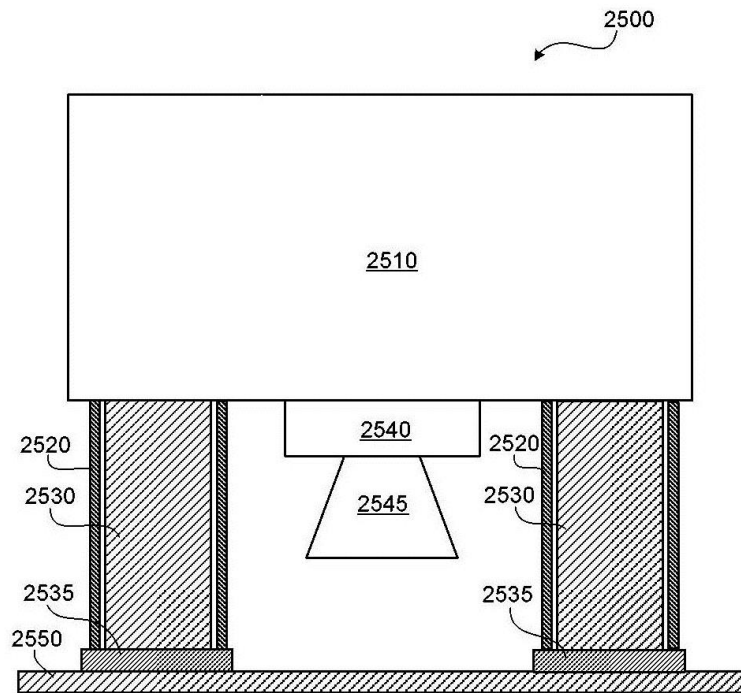


Fig. 25

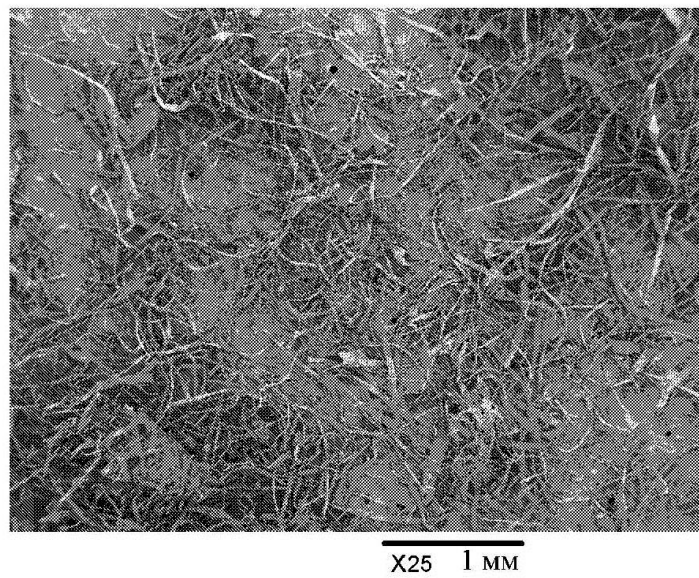


Fig. 26

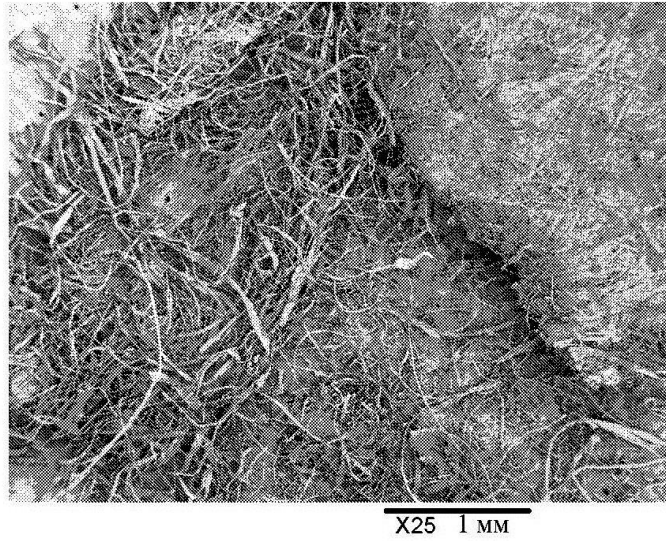


Fig. 27

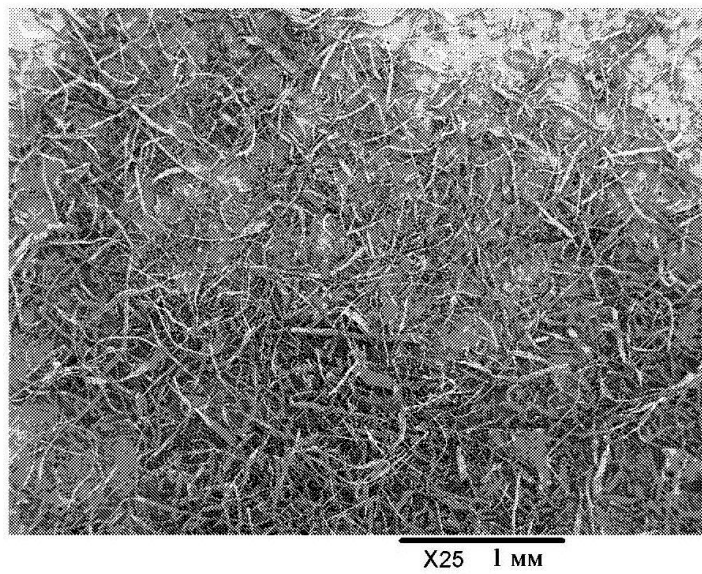


Fig. 28

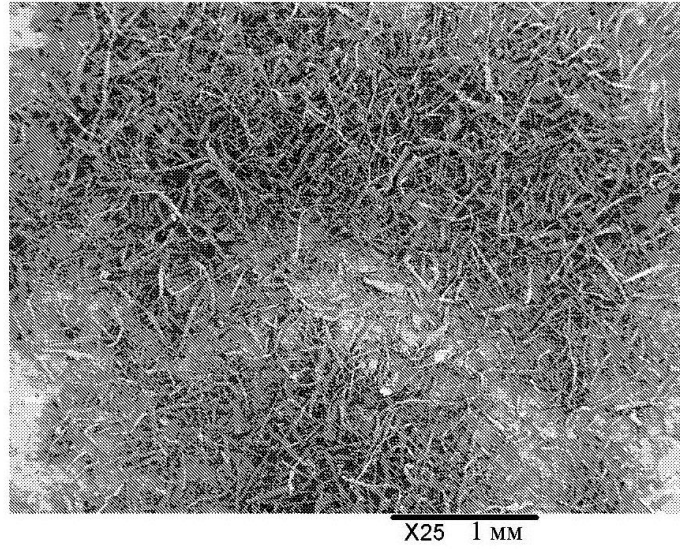


Fig. 29

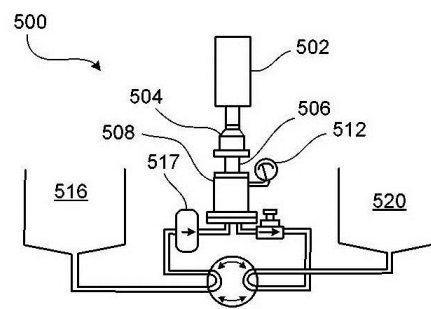


Fig. 30

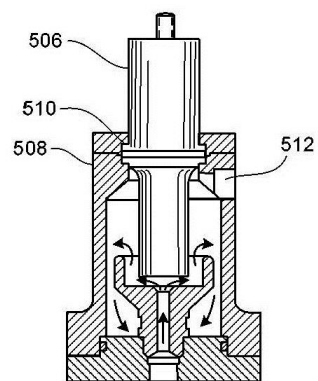


Fig. 31



Fig. 32

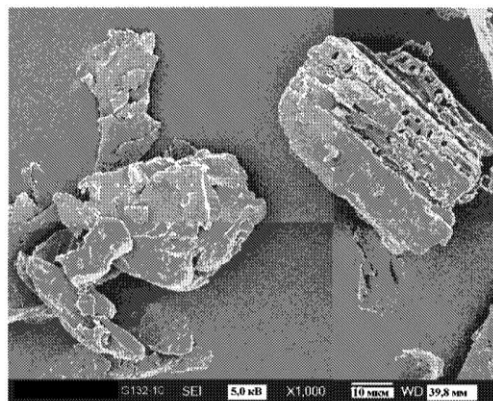


Fig. 33

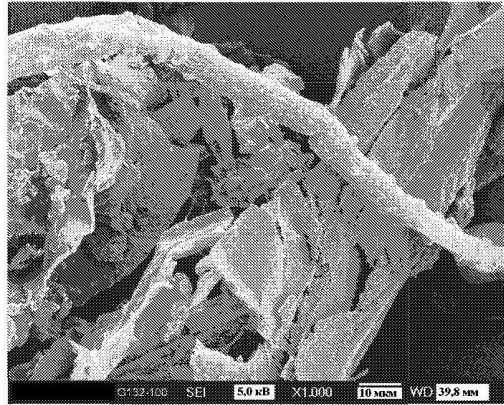


Fig. 34

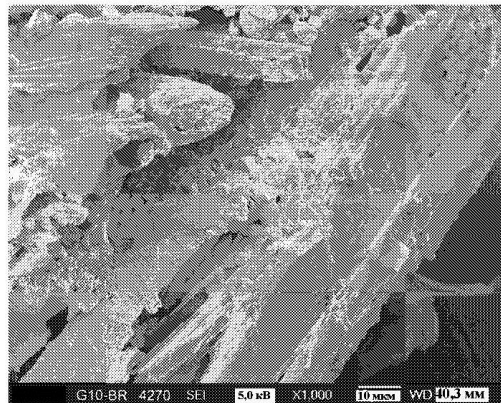


Fig. 35

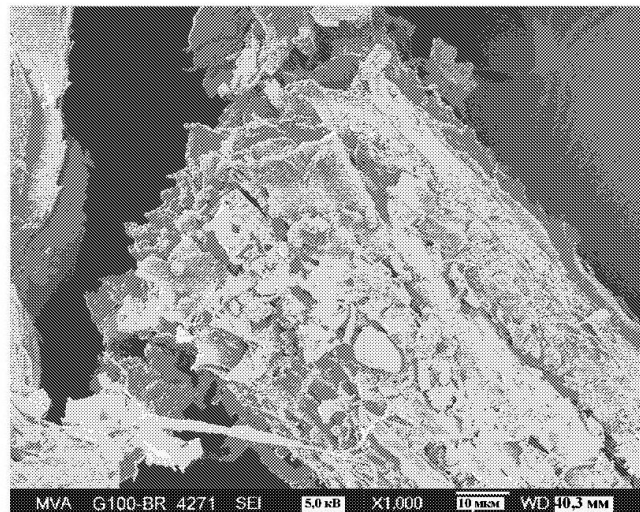
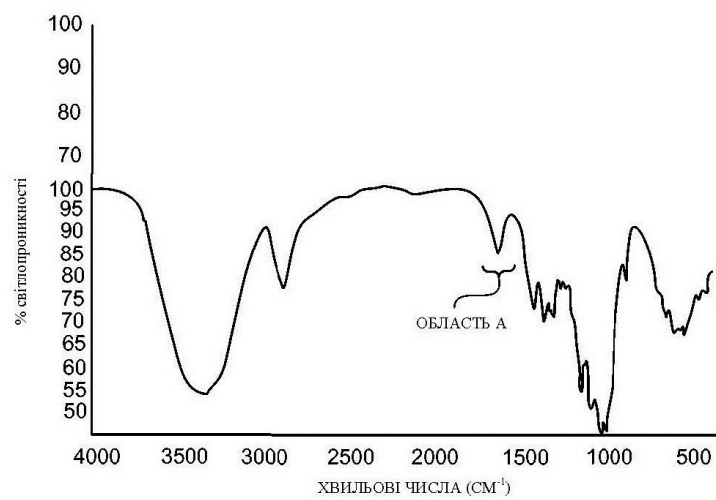
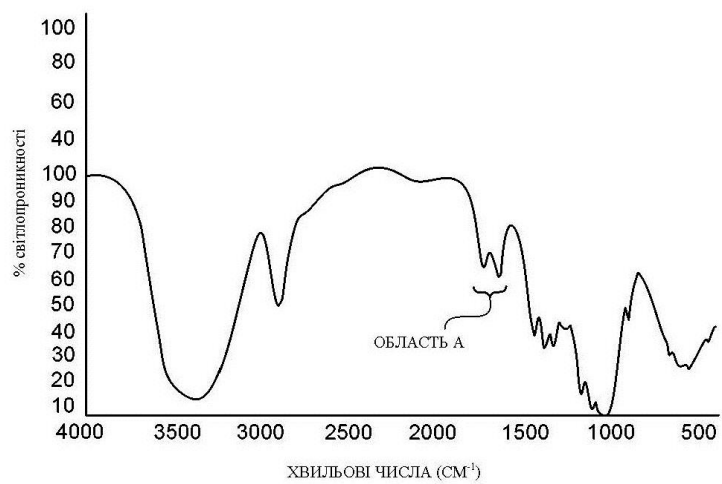


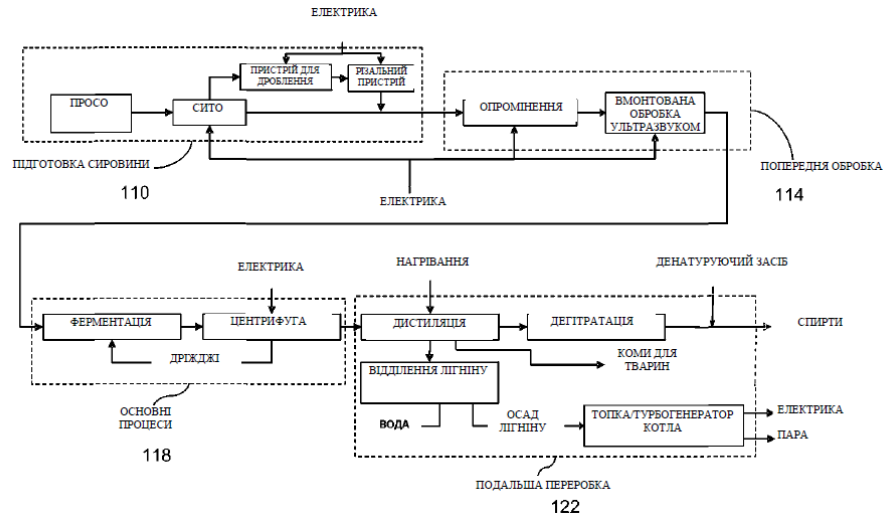
Fig. 36



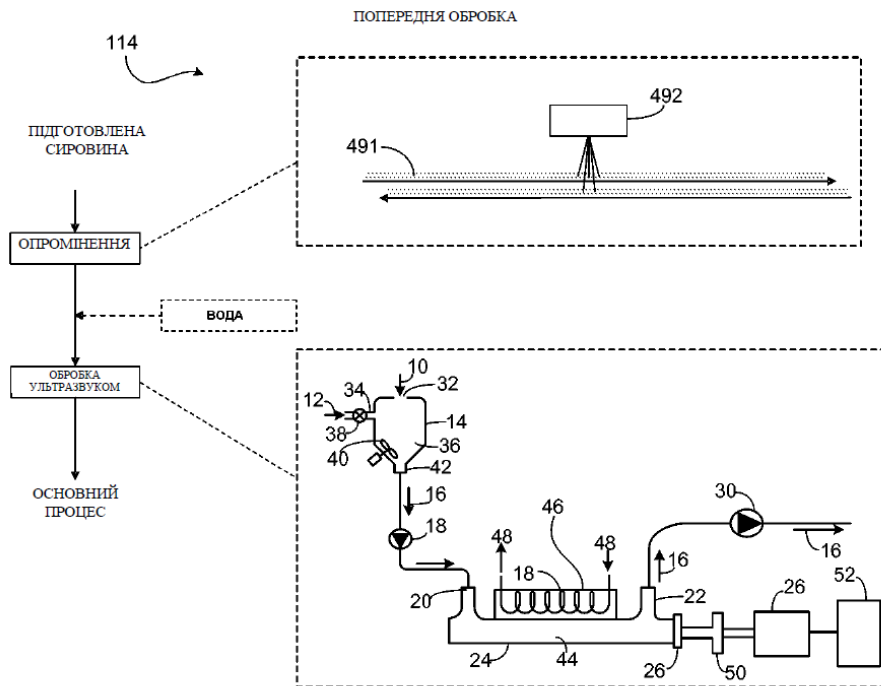
Фіг. 37



Фіг. 38



Фіг. 39



Фіг. 40

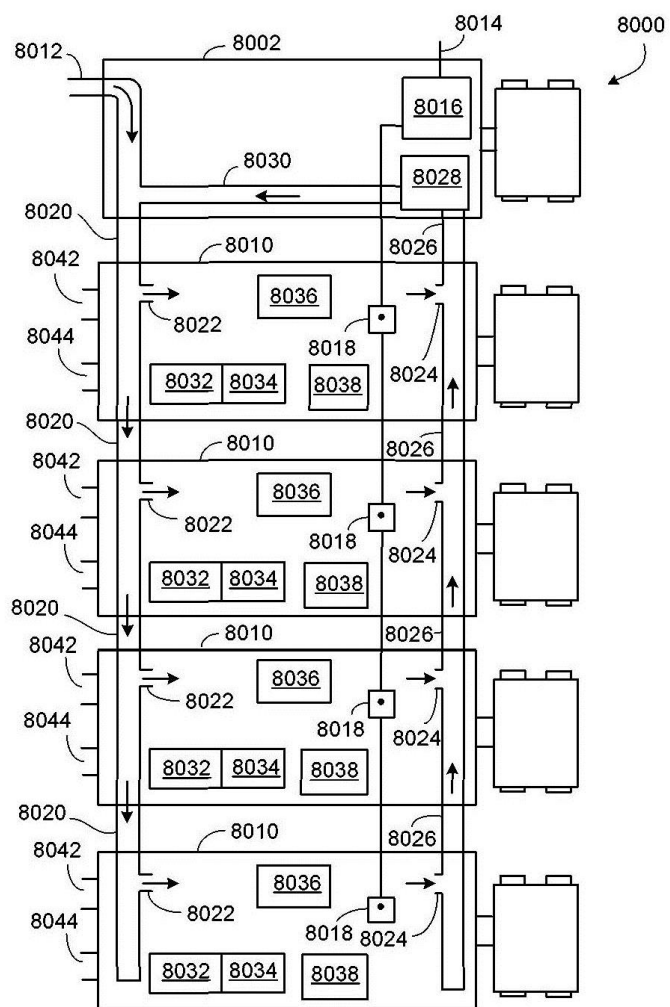


Fig. 41

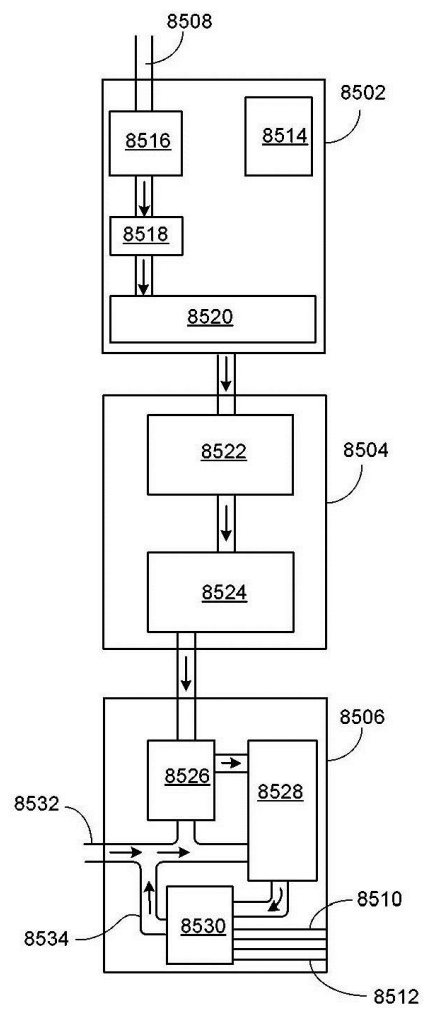
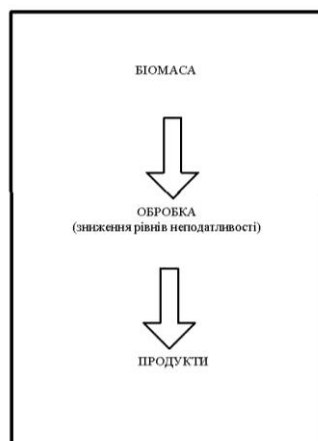
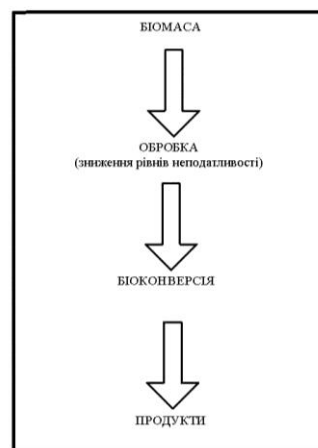


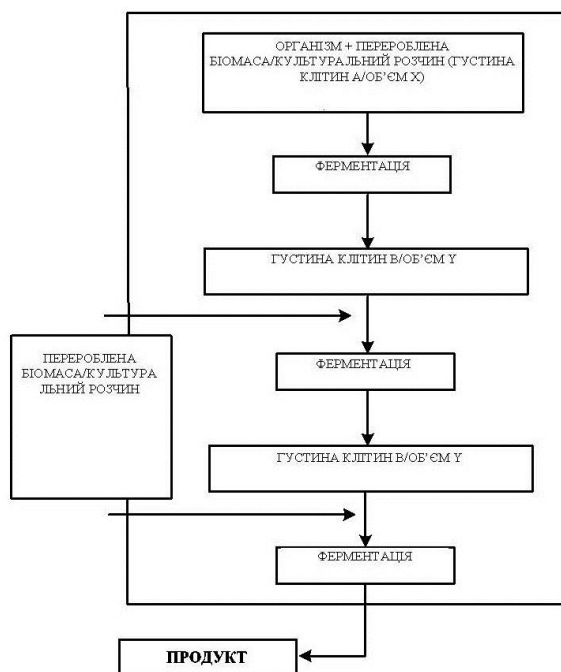
FIG. 42



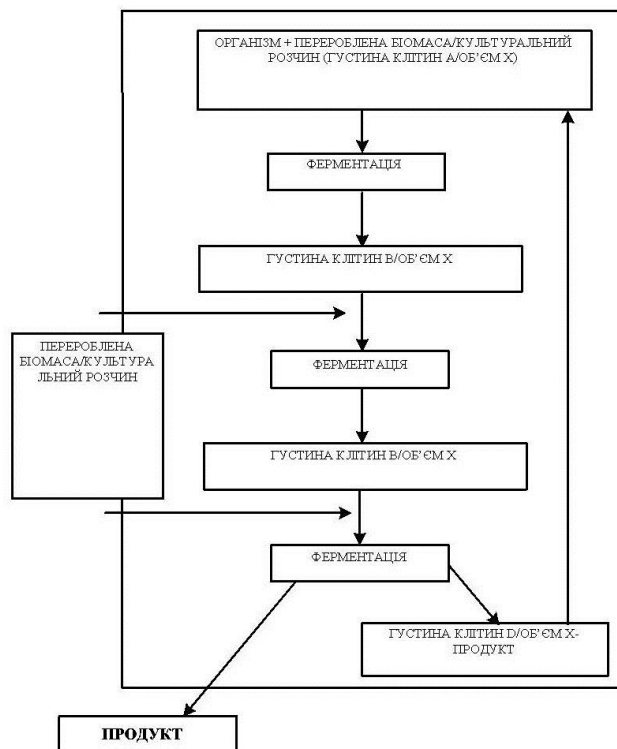
Фіг. 43А



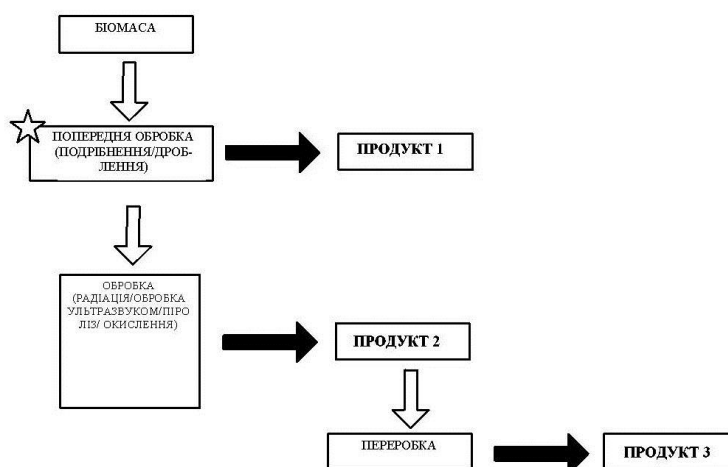
Фіг. 43В



Фіг. 44



Фіг. 45



Фіг. 46