



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119880** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)

C12M 1/02 (2006.01)
C12P 7/08 (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)
C12P 19/04 (2006.01)
B01F 5/02 (2006.01)
B01F 5/10 (2006.01)
B01F 15/00
B01F 3/10 (2006.01)
B01F 3/22 (2006.01)
C13K 1/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2017 01665	(72) Винахідник(и): Медофф Маршалл (US), Мастерман Томас (US)
(22) Дата подання заявки: 18.05.2010	(73) Власник(и): КСІЛЕКО, ІНК., 360 Audubon Road, Wakefield, MA 01880, USA (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 27.08.2019	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 61/179,995, 61/218,832	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 4426450 A, 17.01.1984 BE 414030 A, 31.03.1936 GB 470898 A, 24.08.1937 US 2008202504 A1, 28.08.2008 DE 2310256 A1, 27.09.1973 JP 2006121954 A, 18.05.2006 JP 1017701 A, 20.01.1989 JP 2009045037 A, 05.03.2009 US 4176522 A, 04.12.1979
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 20.05.2009, 19.06.2009	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: US, US	
(41) Публікація відомостей про заявку: 12.06.2017, Бюл.№ 11	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.08.2019, Бюл.№ 16	
(62) Номер та дата подання попередньої заявки, з якої виділено заявку, позначену кодом (21): , а201500357, 18.05.2010	

(54) СПОСІБ ОЦУКРЮВАННЯ БІОМАСИ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу оцукрювання біомаси, який включає: оцукрювання целюлозної або лігноцелюлозної біомаси як вихідного матеріалу за допомогою змішувача, який створює тороїдальний потік в посудині, в яку вміщують біомасу як вихідний матеріал з водним текучим середовищем і оцукрювальним агентом. Винахід також належить до пристрою для оцукрювання.

UA 119880 C2

Споріднені заявки

Дана заявка претендує на пріоритет попередньої патентної заявки США № 61/179995, поданої 20 травня 2009 р., і попередньої патентної заявки США № 61/218832, поданої 19 червня 2009 р. Повний опис кожної з даних тимчасових заявок включений за допомогою посилання в даний документ.

Рівень техніки

Целюлозні та лігноцелюлозні матеріали виробляють, переробляють і використовують в численних застосуваннях. Часто ці матеріали використовують однократно і потім викидають у вигляді сміття або просто розглядають як відходи, включаючи, наприклад, стоки, вичавки, тирсу та солому.

Різноманітні целюлозні та лігноцелюлозні матеріали, їх використання і застосування описані в патентах США №№ 7307108, 7074918, 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 та 5952105, а також в різних патентних заявках, включаючи опубліковані патентні заявки США № 2006/010648 "Волокнисті матеріали і композити" (подана 23 березня 2006 р.) і № 2007/0045456 "Волокнисті матеріали і композити".

Суть винаходу

Загалом, даний винахід належить до способів оцукрювання або зрідження матеріалу, наприклад, целюлозного або лігноцелюлозного вихідного матеріалу, шляхом конверсії целюлозної частини матеріалу, в низькомолекулярні цукри, наприклад, використовуючи фермент. Даний винахід також належить до конверсії вихідного матеріалу в продукт, наприклад, шляхом ферментації.

У способах, описаних в даному документі, можна використовувати матеріали, що мають низьку об'ємну густину, наприклад, целюлозні або лігноцелюлозні вихідні матеріали, які були піддані попередній фізичній обробці, щоб забезпечити об'ємну густину, яка становить менше ніж приблизно $0,5 \text{ г/см}^3$, наприклад, менше ніж приблизно $0,35 \text{ г/см}^3$, $0,25 \text{ г/см}^3$, $0,20 \text{ г/см}^3$, $0,15 \text{ г/см}^3$, $0,10 \text{ г/см}^3$, $0,05 \text{ г/см}^3$ або менше, наприклад, $0,025 \text{ г/см}^3$.

Такі матеріали можуть виявитися особливо складним для змішування з рідинами, наприклад, з водою або системою розчинників для оцукрювання, ферментації або іншої обробки. Внаслідок своєї низької об'ємної густини, ці матеріали схильні до флотації на поверхні рідини, а не до диспергування в ній. У деяких випадках матеріали можуть мати гідрофобність, високу кристалічність або погану змочуваність на інших основах. У той самий час, бажано обробляти вихідний матеріал при відносно високому рівні дисперсії твердих речовин, щоб одержати високу кінцеву концентрацію цукру в оцукреному матеріалі або високу концентрацію цільового продукту після обробки (наприклад, етанолу або іншого спирту (спиртів) після ферментації). У деяких випадках при використанні способів, описаних в даному документі, вміст твердих речовин в дисперсії в процесі обробки може становити, наприклад, щонайменше 20, 25, 30, 35, 40, 45 або навіть щонайменше 50 мас. % розчинених твердих речовин.

Автори даного винаходу виявили, що можна підвищити рівень диспергування вихідного матеріалу в рідкій суміші, в результаті чого можна підвищити вміст твердих речовин в суміші, використовуючи визначені способи та обладнання для перемішування. Способи та обладнання для перемішування, описані в даному документі, також підвищують масоперенесення і в результаті швидкості реакцій в суміші і запобігають або зводять до мінімуму шкоду для чутливих інгредієнтів суміші, включаючи мікроорганізми і ферменти. Зокрема, виявлено, що способи струминного перемішування, в тому числі, наприклад, струминна аерація і струминно-потокове перемішування, забезпечують хороше змочування, диспергування і механічне подрібнення. При збільшенні вмісту твердих речовин в суміші цей процес можна здійснювати швидше, ефективніше та економічніше, а також можна підвищити концентрацію кінцевого продукту, що одержується в результаті.

Деякі із способів, описаних в даному документі, включають оцукрювання вихідного матеріалу і транспортування вихідного матеріалу з віддаленого місця, наприклад, в якому вихідний матеріал виготовляють або зберігають, на виробниче підприємство. У деяких випадках оцукрювання можна здійснювати частково або повністю в процесі транспортування. У таких випадках може виявитися вигідним здійснювати перемішування, наприклад, струминне перемішування, на транспортному засобі. У деяких випадках оцукрювання можна здійснювати в процесі транспортування. У деяких випадках ферментація може відбуватися частково або повністю в процесі транспортування.

У деяких варіантах здійснення, спосіб додатково включає зменшення стійкості вихідного матеріалу до або під час оцукрювання. Спосіб може включати додаткові стадії вимірювання вмісту лігніну у вихідному матеріалі і визначення необхідності попередньої обробки та її умов на основі вимірюваного вмісту лігніну.

В одному аспекті даний винахід належить до способу, який включає оцукрювання біомаси як вихідного матеріалу шляхом перемішування вихідного матеріалу з рідким середовищем і оцукруючим агентом в посудині з використанням струминного змішувача.

Деякі варіанти здійснення включають одну або більше з наступних відмітних особливостей.

- 5 Вихідний матеріал може мати об'ємну густину, що становить менше ніж приблизно $0,5 \text{ г/см}^3$. Вихідний матеріал може являти собою, наприклад, целюлозний або лігноцелюлозний матеріал. Рідина може включати воду. Оцукруючий агент може включати фермент. Струминний змішувач може включати, наприклад, струминно-потоківий змішувач, змішувач струминно-аераційного типу або струминний змішувач зі всмоктувальною камерою. Якщо використовують змішувач
- 10 струминно-аераційного типу, його можна використовувати без нагнітання повітря через струминний змішувач. Наприклад, якщо змішувач струминно-аераційного типу включає наконечник, що має першу впускну лінію і другу впускну лінію, в деяких випадках обидві впускні лінії заповнені рідиною. У деяких випадках перемішування включає порційне введення вихідного матеріалу в рідке середовище і перемішування між додаваннями порцій. Спосіб може
- 15 додатково включати вимірювання вмісту глюкози в суміші вихідного матеріалу, рідкого середовища і оцукруючого агента в процесі перемішування, і в деяких випадках додавання вихідного матеріалу та оцукруючого агента в посудину в процесі оцукрювання. Посудина для перемішування може являти собою, наприклад, резервуар, залізничну цистерну або автомобільну цистерну. Оцукрювання може в деяких випадках відбуватися частково або
- 20 повністю в процесі транспортування суміші вихідного матеріалу, рідкого середовища і оцукруючого агента. Спосіб може додатково включати додавання емульгатора або поверхнево-активної речовини в суміш в посудині.

В іншому аспекті даний винахід належить до оцукрювання біомаси як вихідного матеріалу шляхом перемішування вихідного матеріалу з рідким середовищем і оцукруючим агентом в посудині, використовуючи змішувач, який створює звичайно тороїдальний потік у посудині.

У деяких варіантах здійснення змішувач має конфігурацію, яка обмежує будь-яке збільшення загальної температури рідкого середовища до менше ніж 5°C в процесі перемішування. У деяких варіантах здійснення цей аспект може також включати будь-які з відмітних особливостей, що обговорюються вище.

- 30 У наступному аспекті даний винахід належить до способу, який включає конверсію низькомолекулярного цукру в продукт шляхом перемішування низькомолекулярного цукру з мікроорганізмом в рідкому середовищі з використанням струминного змішувача.

Деякі варіанти здійснення включають одну або більше з наступних відмітних особливостей. Рідке середовище може включати воду. Мікроорганізм може включати дріжджі. Струминний

- 35 змішувач може включати струминно-потоківий змішувач, змішувач струминно-аераційного типу або струминний змішувач зі всмоктувальною камерою.
- 40 В іншому аспекті даний винахід належить до пристрою, який включає резервуар, струминний змішувач, що має наконечник, розташований в резервуарі, подавальний пристрій, призначений для подачі біомаси як вихідного матеріалу в резервуар, і подавальний пристрій, призначений для подачі відміряної кількості оцукруючого агента в резервуар.

Деякі варіанти здійснення включають одну або більше з наступних відмітних особливостей. Струминний змішувач може додатково включати мотор, і пристрій може додатково включати пристрій, призначений для вимірювання обертаючого моменту мотора в процесі перемішування. Пристрій може також включати регулятор, який регулює роботу пристрою, що

- 45 подає вихідний матеріал, і/або пристрою, що подає оцукруючий агент, на основі вхідного сигналу від пристрою, що вимірює обертаючий момент.
- Даний винахід також належить до способу, який включає оцукрювання біомаси як вихідного матеріалу в посудині з утворенням оцукреної суміші; інокуляцію оцукреної суміші в посудині мікроорганізмом і витримання інокульованої оцукреної суміші для ферментації в посудині.

- 50 У деяких випадках вміст посудини переносять в посудину для транспортування в процесі ферментації, і ферментація продовжується в посудині для транспортування. Спосіб може додатково включати перемішування вмісту посудини за допомогою струминного змішувача в процесі оцукрювання і ферментації. У деяких варіантах здійснення спосіб додатково включає вимірювання вмісту кисню та етанолу і/або вмісту цукру в суміші в процесі ферментації.

- 55 В іншому аспекті даний винахід належить до ферментаційної системи, яка включає посудину, що має вихідний отвір; джерело кисню в поєднанні з посудиною; вимірювач вмісту кисню, призначений для вимірювання вмісту кисню в рідині в посудині; і регулятор, призначений для регулювання вмісту кисню в рідині з використанням вихідного отвору, і джерело кисню у відповідь на вхідний сигнал від вимірювача вмісту кисню.

Швидкість потоку кисню в посудину, якщо потрібне окиснення, може бути відносно низькою. Наприклад, регулятор можна настроїти для введення кисню в посудину зі швидкістю, що становить менше ніж 0,2 об./об./хв., наприклад, менше ніж 0,1, 0,05, 0,025 або навіть менше ніж 0,01 об./об./хв.

Ферментаційна система може додатково включати вимірювач рівня ферментації, призначений для вимірювання концентрації цукру і/або концентрації етанолу в рідині в посудині; і регулятор, призначений для припинення ферментації на основі вхідного сигналу, одержаного від вимірювача ферментації. У деяких випадках система включає модуль для зупинки ферментації, призначений для припинення ферментації у відповідь на сигнал, одержаний від регулятора.

Всі публікації, патентні заявки, патенти та інші джерела, згадані в даному документі або прикладені до нього, включені в нього у всій своїй повноті відносно всього свого змісту.

Фіг. 1 представляє схему, що ілюструє ферментативний гідроліз целюлози в глюкозу.

Фіг. 2 представляє технологічну схему, що пояснює конверсію вихідного

матеріалу в етанол в процесі виробництва і транспортування розчину глюкози. Фіг. 2A представляє схематичне зображення системи оцукрювання згідно з одним варіантом здійснення.

Фіг. 3 представляє схематичне зображення заводу з виробництва етанолу, який був переобладнаний для використання розчинів і суспензій, описаних в даному документі.

Фіг. 4 та 4A представляють схеми, що пояснюють струминний потік, який виходить з наконечника.

Фіг. 5 представляє схематичний перспективний вигляд струминно-потокowego змішувача згідно з одним варіантом здійснення. Фіг. 5A представляє збільшений перспективний вигляд лопатевого колеса та струминної труби струминно-потокowego змішувача, зображеного на фіг. 5. Фіг. 5B представляє збільшений перспективний вигляд альтернативного варіанта лопатевого колеса.

Фіг. 6 представляє схему наконечника для струминного перемішування зі всмоктувальною камерою згідно з одним варіантом здійснення. Фіг. 6A представляє перспективний вигляд системи для струминного перемішування зі всмоктувальною камерою згідно з іншим варіантом здійснення.

Фіг. 7 представляє схематичний перспективний вигляд наконечника для струминного перемішування системи струминного перемішування зі всмоктувальною камерою згідно з іншим альтернативним варіантом здійснення.

Фіг. 8 представляє схематичний перспективний вигляд резервуара і системи струминного перемішування аераційного типу, розташованої в резервуарі, причому резервуар показаний прозорим, щоб було видно струминний змішувач і зв'язані з ним трубопроводи. Фіг. 8A представляє перспективний вигляд струминного змішувача, що використовується в системі струминної аерації, показаній на фіг. 8. Фіг. 8B представляє схематичний перспективний вигляд аналогічної системи, в якій передбачений приплив повітря.

Фіг. 9 представляє вигляд у поперечному розрізі змішувача струминно-аераційного типу згідно з одним варіантом здійснення.

Фіг. 10 представляє вигляд у поперечному розрізі змішувача струминно-аераційного типу згідно з альтернативним варіантом здійснення.

Фіг. 11-13 представляють схеми, що пояснюють альтернативні структури

потоків у резервуарах, що містять струминні змішувачі різних конфігурацій.

Фіг. 14 представляє схему, що пояснює структуру потоку, який проходить в резервуарі в процесі зворотного продування згідно з одним варіантом здійснення.

Фіг. 15 та 15A представляють автомобільну цистерну і залізничну цистерну, відповідно, які призначені для перемішування в процесі транспортування з використанням повітряної імпульсної пересувної системи перемішування.

Фіг. 16 та 16A представляють перспективні вигляди двох варіантів здійснення перемішувачів, що використовуються в змішувачі згідно з альтернативним варіантом здійснення.

Фіг. 17 представляє боковий вигляд струминної системи аераційного типу згідно з іншим варіантом здійснення, що показує багаторівневе розташування наконечників у резервуарі.

Фіг. 18 та 18A представляють схематичний вигляд зверху і перспективний вигляд, відповідно, пристрою, який зводить до мінімуму утримання вздовж стінок резервуара в процесі перемішування.

Фіг. 19, 20 та 21-21A представляють види різних водяних струминних пристроїв, які забезпечують перемішування при одночасному зведенні до мінімуму утримання вздовж стінок резервуара.

Фіг. 22 представляє вигляд у поперечному розрізі резервуара, що має куполоподібне дно і два струминних змішувачі, що входять в резервуар зверху.

Докладний опис

Використовуючи способи, описані в даному документі, біомасу (наприклад, рослинну біомасу, тваринну біомасу та біомасу муніципальних відходів) можна обробляти, щоб виробляти корисні проміжні і кінцеві продукти, в тому числі ті, які описані в даному документі. У системах та способах, які описані в даному документі, можна використовувати як вихідні матеріали целюлозні і/або лігноцелюлозні матеріали, які є легкодоступними, але може виявитися складною їх обробка даними способами, в тому числі шляхом ферментації. Багатьма із способів, описаних в даному документі, можна ефективно знижувати рівень стійкості вихідного матеріалу, спрощуючи його обробку, шляхом біообробки (наприклад, використовуючи який-небудь мікроорганізм, описаний в даному документі, в тому числі гомоацетоген або гетероацетоген, і/або який-небудь фермент, описаний в даному документі), термічної обробки (наприклад, шляхом газифікації або піролізу) або хімічними способами (включаючи, наприклад, кислотний гідроліз або окиснення). Біомасу як вихідний матеріал можна обробляти або переробляти, використовуючи один або більше із способів, описаних в даному документі, в тому числі механічну обробку, хімічну обробку, опромінення, ультразвукову обробку, окиснення, піроліз або паровий вибух. Різні системи та способи обробки можна використовувати у вигляді поєднання двох, трьох, чотирьох або більшої кількості з даних технологій або інших технологій, описаних в даному документі, та іншим чином.

У способах, описаних в даному документі, можна використовувати матеріали, що мають низьку об'ємну густину, наприклад, целюлозні або лігноцелюлозні вихідні матеріали, які пройшли попередню фізичну обробку і набули об'ємної густини, що становить менше ніж приблизно $0,5 \text{ г/см}^3$, наприклад, менше ніж приблизно $0,35 \text{ г/см}^3$, $0,25 \text{ г/см}^3$, $0,20 \text{ г/см}^3$, $0,15 \text{ г/см}^3$, $0,10 \text{ г/см}^3$, $0,05 \text{ г/см}^3$ або менш, наприклад, $0,025 \text{ г/см}^3$. Об'ємну густину визначають, використовуючи американський стандартний метод випробувань ASTM D1895B. Коротко, цей спосіб включає наповнення зразком мірного циліндра відомого об'єму і вимірювання маси даного зразка. Об'ємну густину обчислюють розподілом маси зразка в грамах на відомий об'єм циліндра в кубічних сантиметрах.

Щоб перетворити вихідний матеріал в таку форму, яку можна легко обробляти, целюлозу, що містить глюкан або ксилан, у вихідному матеріалі гідролізують, одержуючи низькомолекулярні вуглеводи, в тому числі цукри, з використанням оцукрюючого агента, наприклад ферменту або кислоти, причому такий процес називають терміном "оцукрювання". Низькомолекулярні вуглеводи можна потім використовувати, наприклад, на існуючому виробничому підприємстві, в тому числі на заводі з виробництва білків одноклітинних організмів, у виробництві ферментів або палива, включаючи, наприклад, завод з виробництва етанолу.

Матеріали, які включають целюлозу, можна обробляти оцукрюючим агентом шляхом взаємодії матеріалу та оцукрюючого агента в рідкому середовищі, наприклад в розчиннику, в тому числі у водному розчині. Оцукрюючий агент, матеріал і рідке середовище ретельно перемішують, використовуючи один або більше змішувачів, що мають характеристики перемішування, які описані в даному документі, наприклад, один або більше струминних змішувачів. У деяких варіантах здійснення матеріал і/або оцукрюючий агент додають порціями, а не цілком одноразово. Наприклад, порцію матеріалу можна додавати в рідке середовище і перемішувати з оцукрюючим агентом доти, доки матеріал не стане щонайменше частково оцукреним, і в цей момент часу в суміш додають другу порцію матеріалу. Цей процес можна продовжувати, доки не буде одержана цільова концентрація цукру.

Ферменти та організми, що знищують біомасу, які розкладають біомасу, включаючи в тому числі целюлозні і/або лігнінові компоненти біомаси, містять або виробляють різні целюлітичні ферменти (целюлази), лігнінази або різні низькомолекулярні метаболіти, що знищують біомасу. Ці ферменти можуть являти собою комплекс ферментів, які надають синергетичну дію, розкладаючи кристалічні целюлозні або лігнінові компоненти біомаси. Приклади целюлітичних ферментів включають: ендоглюканази, целобіогідролази і целобіази (β -глюкозидази). Як показано на фіг. 1, целюлозний субстрат спочатку гідролізується ендоглюканазами у випадкових положеннях, утворюючи олігомерні проміжні продукти. Ці проміжні продукти стають потім субстратами для розщеплюючих екзоглюканаз, включаючи целобіогідралазу, які утворюють целобіозу з кінцевих ланок целюлозного полімеру. Целобіоза являє собою водорозчинний 1,4-зв'язаний димер глюкози. Нарешті, целобіаза розщеплює целобіозу з утворенням глюкози. Прийнятні целюлази будуть обговорюватися в наступному розділі даного документа.

Процес оцукрювання можна частково або повністю здійснювати (а) в резервуарі (наприклад в резервуарі, що має об'єм, який становить щонайменше 4000, 40000, 400000, 4000000 або 40000000 л), на виробничому підприємстві, і/або (b) в процесі перевезення, наприклад, в залізничній цистерні, автомобільній цистерні або в резервуарі великої ємності або трюмі судна. Час, необхідний для повного оцукрювання, буде залежати від умов процесу і вихідного матеріалу і використовуваного ферменту. Якщо оцукрювання здійснюють на виробничому підприємстві в умовах, що контролюються, целюлозу можна практично повністю перетворити в глюкозу протягом приблизно 12-96 годин. Якщо оцукрювання здійснюють частково або повністю в процесі перевезення, оцукрювання може займати більш тривалий час.

У деяких випадках оцукрювання здійснюють при значенні рН, що становить приблизно від 4 до 7, наприклад, приблизно від 4,5 до 6 або приблизно від 5 до 6.

Як правило, переважно, щоб кінцева концентрація глюкози в розчині цукру була відносно високою, наприклад, більше ніж 15 мас. % або більше ніж 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 або навіть більше ніж 95 мас. %. Це зменшує підлягаючий перевезенню об'єм і також інгібує мікробне зростання в розчині. Після оцукрювання об'єм води можна зменшити, наприклад, випаровуванням або відгонкою.

Розчин відносно високої концентрації можна одержати обмеженням кількості води, що додається до вихідного матеріалу з ферментом. Концентрацію можна також контролювати, регулюючи ступінь виникаючого оцукрювання. Наприклад, концентрацію можна збільшити додаванням більшої кількості вихідного матеріалу в розчин. Розчинність вихідного матеріалу в середовищі можна збільшити, наприклад, збільшенням температури розчину і/або додаванням поверхнево-активної речовини, як буде обговорюватися нижче. Наприклад, розчин можна витримувати при температурі, що становить 40-50 °C, 50-60 °C, 60-80 °C або навіть вище.

На фіг. 2 показаний спосіб виробництва спирту, наприклад етанолу, який може включати, наприклад, необов'язкову попередню фізичну обробку вихідного матеріалу, наприклад, щоб зменшити розмір його частинок (стадія ПО), до і/або після даної обробки, необов'язкову обробку вихідного матеріалу, щоб зменшити його стійкість (стадія 112), і оцукрювання вихідного матеріалу, щоб одержати розчин цукру (стадія 114). Оцукрювання можна здійснювати шляхом перемішування дисперсії вихідного матеріалу в рідкому середовищі, наприклад воді, з ферментом (стадія 111), як буде детально обговорюватися нижче. Під час або після оцукрювання суміш (якщо оцукрювання має бути частково або повністю здійснюватися в процесі транспортування) або розчин можна транспортувати, наприклад, по трубопроводу, залізниці, автомобільним або водним транспортом на виробниче підприємство (стадія 116). На цьому підприємстві розчин можна піддавати біообробці для одержання цільового продукту, наприклад етанолу (стадія 118), який потім підлягає подальшій обробці, наприклад, шляхом дистиляції (стадія 120). Окремі стадії цього процесу будуть детально обговорені нижче. При необхідності стадії вимірювання вмісту лігніну (стадія 122) і встановлення або регулювання технологічних параметрів (стадія 124) можна здійснювати на різних етапах процесу, наприклад, безпосередньо перед стадією (стадіями) процесу, які використовують для зміни структури вихідного матеріалу, як показано. Якщо включені ці стадії, технологічні параметри регулюють для компенсації змінюваність вмісту лігніну у вихідному матеріалі, як описано у тимчасовій патентній заявці США № 61/151,724, поданій 11 лютого 2009 р., повний опис якої включений в даний документ за допомогою посилання.

Стадію перемішування 111 і стадію оцукрювання 114 можна здійснювати, використовуючи, наприклад, систему, показану на фіг. 2А. Ця система включає конвеєр 130, що приймає вихідний матеріал, який був оброблений для зменшення розміру його частинок і необов'язкового зменшення його стійкості (див. вище стадії ПО та 112) в модулі попередньої обробки вихідного матеріалу 132. Вихідний матеріал 134 надходить до резервуара 136, який містить рідке середовище 138, наприклад воду, яка надходить до резервуара через забезпечену клапанами трубопровідну систему (не показано на кресленні). Можна використовувати систему диспергування для підвищення первинної дисперсності вихідного матеріалу в рідкому середовищі, наприклад, як описано у тимчасовій патентній заявці США № 61/296,658, поданій 20 січня 2010 р., повний опис якої включений в даний документ за допомогою посилання.

Оцукрюючий агент надходить до резервуара із засипної лійки 140, яка включає дозуючий пристрій 142. Вміст резервуара перемішують, використовуючи один або більше струминних змішувачів. Струминний змішувач 144 представлений схематично на фіг. 2А; приклади прийнятних струминних змішувачів будуть детально описані нижче. Струминний змішувач створює струмінь за допомогою мотора 146, який приводить в дію насос і/або ротор (не показані). Обертаючий момент, що створюється мотором 146, відповідає вмісту твердих

речовин в суміші в резервуарі, який, в свою чергу, відображає ступінь оцукрювання суміші. Обертаючий момент вимірюють вимірювачем обертаючого моменту 148, який спрямовує сигнал мотора 150, який приводить в рух конвеєр 130, а також дозуючому пристрою 142 засипної лійки 140. Таким чином, подачу обробленого вихідного матеріалу і ферменту можна переривати та поновлювати залежно від оцукрювання вмісту резервуара. Виміряні дані від вимірювача обертаючого моменту можна також використовувати, щоб регулювати струминний змішувач, наприклад, щоб знизити обороти змішувача, в якому використовують ротор, або щоб знизити швидкість струменя для змішувача, що приводиться в рух насосом. Замість або разом з вимірювачем обертаючого моменту система може включати амперметр (не показаний), який вимірює ампераж при повному навантаженні мотора. У деяких випадках струминний змішувач може включати частотно-регульований електропривод (VFD), який дозволяє регулювати швидкість мотора.

Система може також включати теплорегулятор (не показаний), який вимірює температуру рідкого середовища і регулює швидкість подачі вихідного матеріалу і/або умови перемішування у відповідь на збільшення температури. Такий температурний контур зворотного зв'язку можна використовувати, щоб перешкоджати рідкому середовищу в досягненні температури, при якій денатурується фермент.

Коли використовують один або більше насосів у системах, описаних в даному документі, як правило, переважно використовувати поршневі насоси прямого витіснення (PD), наприклад насоси кавітаційного типу або гвинтового типу.

У деяких випадках виробниче підприємство може являти собою, наприклад, існуючий завод з виробництва етанолу на основі зерна або на основі цукру, або завод, який був переобладнаний шляхом видалення або відключення обладнання, встановленого перед системою біообробки (яке на типовому заводі з виробництва етанолу, як правило, включає зерноприймальне обладнання, молоткову дробарку, змішувач суспензії, варильне обладнання та обладнання для зрідження). Таким чином, вихідний матеріал, одержаний заводом, вводять безпосередньо в обладнання для ферментації. Переобладнаний завод представлений схематично на фіг. 3. Використання існуючого заводу з виробництва етанолу на основі зерна або на основі цукру таким способом описано в патентній заявці США № 12/704521, поданій 11 лютого 2010 р., повний опис якої включений в даний документ за допомогою посилання.

У деяких варіантах здійснення замість того, щоб транспортувати оцукрений вихідний матеріал (розчин цукру) на окреме виробниче підприємство або навіть окремий резервуар, розчин цукру піддають інокуляції і ферментації в тому самому резервуарі або іншій посудині для оцукрювання. Ферментацію можна здійснювати в тій самій посудині або можна починати таким способом і потім завершувати в процесі транспортування, як описано вище. Здійснення оцукрювання і ферментації в одному резервуарі описане у тимчасовій патентній заявці США № 61/296673, поданій 20 січня 2010 р., повний опис якої включений в даний документ за допомогою посилання.

Як правило, рівень кисню в посудині для ферментації потрібно контролювати, наприклад, шляхом вимірювання рівня кисню і вентиляції резервуара або аерації суміші у міру необхідності. Бажано також вимірювати рівень етанолу в посудині, щоб можна було зупинити процес, коли рівень етанолу починає перешкоджати ферментації, наприклад, шляхом нагрівання або додавання бісульфіту натрію. Інші способи припинення ферментації включають додавання пероксиду (наприклад, пероксіоцтової кислоти або пероксиду водню), додавання бурштинової кислоти або її солі, охолодження вмісту посудини або зменшення швидкості барботування кисню. Можна використовувати поєднання будь-яких двох або більшої кількості з даних способів. Якщо ферментацію потрібно буде здійснювати або завершувати в процесі транспортування, посудина для транспортування (наприклад, резервуар залізничної цистерни або автомобільної цистерни) можна обладнати регулюючим блоком, який включає вимірювач вмісту кисню, вимірювач вмісту етанолу і систему подачі для введення бісульфіту натрію (або іншої припиняючої ферментацію домішки) в резервуар, і/або системою для регулювання параметрів в резервуарі для припинення ферментації.

При необхідності струминне перемішування можна використовувати в процесі ферментації, і якщо ферментацію здійснюють в тій самій посудині, в якій здійснюють оцукрювання, можна використовувати одне і те саме обладнання. Однак в деяких варіантах здійснення струминне перемішування не є необхідним. Наприклад, якщо ферментацію проводять в процесі транспортування, рух залізничної цистерни або автомобільної цистерни може забезпечити відповідне перемішування.

Перемішування вихідного матеріалу, ферменту та рідини

Характеристики перемішування

Нижче описані різні типи пристроїв для перемішування, і можна використовувати інші пристрої для перемішування. Прийнятні змішувачі мають ту загальну властивість, що вони створюють високошвидкісний циркулюючий потік, наприклад потік тороїдальної або еліптичної форми. Як правило, переважні змішувачі забезпечують високу об'ємну швидкість потоку.

5 Переважні змішувачі створюють перемішуючу дію з відносно низьким споживанням енергії. Як правило, також переважно, щоб змішувач здійснював відносно низьке зусилля зсуву і запобігав нагріванню рідкого середовища, тому що зусилля зсуву і/або нагрівання може надавати руйнуючу дію на оцукрюючий агент (або мікроорганізм, наприклад, у випадку ферментації). Як

10 буде детально обговорюватися нижче, в деяких переважних змішувачах суміш пропускають через впускний отвір в перемішуючий елемент, який може включати ротор або лопатеве колесо, і потім виводять суміш з перемішуючого елемента через випускний наконечник. Ця циркулююча дія і висока швидкість струменя, що виходить з наконечника, сприяють диспергуванню матеріалу, який залишається на поверхні рідини, або матеріалу, який осаджується на дні резервуара, залежно від орієнтації перемішуючого елемента. Перемішуючі елементи можуть

15 знаходитися в різних орієнтаціях, щоб диспергувати матеріал як той, що залишається на поверхні, так і той, що осаджується на дні, і орієнтація перемішуючих елементів в деяких випадках може бути регульованою.

У деяких переважних системах для перемішування швидкість v_0 струменя, яка відповідає навколишньому текучому середовищу, становить приблизно від 2 до 300 м/с, наприклад,

20 приблизно від 5 до 150 м/с або приблизно від 10 до 100 м/с. Потужність системи для перемішування, що споживається, може становити приблизно від 20 до 1000 кВт, наприклад, від 30 до 570 кВт або від 50 до 500 кВт, або від 150 до 250 кВт для резервуара об'ємом 100000 л. Як правило, переважно знижувати споживану потужність з метою економічності.

Струминне перемішування

25 Струминне перемішування включає випуск затопленого струменя або ряду затоплених струменів високошвидкісної рідини в текучому середовищі, в даному випадку суміш біомаси як вихідний матеріал, рідке середовище і оцукрюючий агент. Струмін рідини проникає в текуче середовище, при цьому її енергія розсіюється за рахунок турбулентності і деякого первинного тепла. Ця турбулентність зв'язана з градієнтами швидкості (зсув текучого середовища).

30 Навколишнє текуче середовище прискорюється і захоплюється в струминний потік, причому даний вторинний захоплений потік збільшується у міру збільшення відстані від струминного наконечника. Кількість руху вторинного потоку звичайно залишається постійною при розширенні струменя доти, доки потік не ударить в стінку, підлогу або іншу перешкоду. Чим довше продовжується потік, перш ніж він ударить в яку-небудь перешкоду, тим більше рідини захоплюється у вторинний потік, збільшуючи об'ємний потік в резервуарі або посудині. Коли

35 потік стикається з перешкодою, вторинний потік втрачає кількість руху більшою або меншою мірою, залежно від геометрії резервуара, наприклад кута, під яким потік стикається з перешкодою. Як правило, бажано орієнтувати струмені і/або конструювати резервуар таким чином, щоб гідравлічні втрати до стінок резервуара були зведені до мінімуму. Наприклад, може

40 виявитися бажаним, щоб резервуар мав куполоподібне дно (наприклад, куполоподібний мауерплат), і щоб струминні змішувачі були орієнтовані відносно близько до бокових стінок, як показано на фіг. 22. Дно резервуара (нижній мауерплат) може мати будь-яку задану конфігурацію або може мати еліптичну або конічну геометрію.

Струминне перемішування відрізняється від більшості типів перемішування двох рідин або

45 рідини і твердої речовини тим, що рушійна сила є гідравлічною, а не механічною. Замість зсуву текучого середовища і просування його по посудині для перемішування, як у випадку механічного змішувача, струминний змішувач просуває текуче середовище через один або більше наконечників у резервуарі, створюючи високошвидкісні струмені, які захоплюють інше текуче середовище. У результаті утворюється зсув (одного текучого середовища відносно

50 іншого) і циркуляція, які ефективно перемішують вміст резервуара.

На фіг. 4 показано, що високий градієнт швидкості між центром потоку від затопленого струменя і навколишнім текучим середовищем викликає вихори. Фіг. 4А пояснює загальні характеристики затопленого струменя. Коли затоплений струмінь розширюється в навколишнє текуче середовище, профіль швидкості вирівнюється при збільшенні відстані (x) від

55 наконечника. Крім того, градієнт швидкості dv/dr змінюється залежно від r (відстань від середньої лінії струменя) на даній відстані x таким чином, що створюються вихори, які визначають зону перемішування (конічне розширення від наконечника).

В експериментальному дослідженні затопленого струменя в повітрі (результати, які застосовні до будь-якого текучого середовища, включаючи воду), яке здійснили Albertson та ін.

60 (Diffusion of Submerged Jets (Дифузія затоплених струменів), стаття 2409, Amer. Soc. of Civil

Engineers Transactions (Матеріали Американського товариства інженерів цивільного будівництва), 1950 р., т. 115, с. 639-697, див. с. 657), виведені безрозмірні співвідношення для $v(x)_{r=0}/v_0$ (швидкість на середній лінії), $v(r)_x/v(x)_{r=0}$ (профіль швидкості при заданому x), Q_x/Q_0 (захоплення потоку) і E_x/E_0 (зміна енергії залежно від x):

5 (1) Швидкість на середній лінії, $v(x)_{r=0}/v_0$:

$$(v_{r=0}/v_0) \cdot (x/D_0) = 6,2$$

(2) профіль швидкості при будь-якому x , $v(r)_x/v(x)_{r=0}$:

$$\log[v(r)_x/v_0] \cdot (x/D_0) = 0,79 - 33r^2/x^2$$

(3) Потік та енергія при будь-якому x :

10 $Q_x/Q_0 = 0,32 \cdot (x/D_0)$ (10,21)

$$E_x/E_0 = 4,1 \cdot (D_0/x)$$
 (10,22)

де:

$v_{r=0}$ = швидкість на середній лінії затопленого струменя (м/с),

v_0 = швидкість струменя під час її виходу з наконечника (м/с),

15 x = відстань від наконечника (м),

r = відстань від середньої лінії струменя (м),

D_0 = діаметр наконечника (м),

Q_x = потік текучого середовища по будь-якій даній площині на відстані x від наконечника (м³/с),

20 Q_0 = потік текучого середовища, що виходить з наконечника (м³/с),

E = потік енергії текучого середовища по будь-якій даній площині на відстані x від наконечника (м³/с),

E_0 = потік енергії текучого середовища, що виходить з наконечника (м³/с).

25 (Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical (Процеси в установці для обробки води: фізичні та хімічні), David W. Hendricks, видавництво CRC Press, 2006 р., с. 411.)

Струминне перемішування є особливо економічним в застосуванні до великого об'єму, що перевищує 1000 галонів (378 л), і низької в'язкості, що не перевищує 1000 сантипуаз (1Н·с/м²). Як правило, в більшості випадків також вигідно, щоб насос або мотор струминного змішувача не був навантажений, наприклад, коли використовують насос, він звичайно розташований зовні посудини.

Одна перевага струминного перемішування полягає в тому, що температура навколишнього текучого середовища (крім тієї, що знаходиться в безпосередній близькості випускного наконечника, де можливе деяке місцеве нагрівання) збільшується лише трохи або не зовсім не збільшується. Наприклад, температура може підвищуватися менше ніж на 5 °С, менше ніж на 35 1 °С або не збільшується в якій-небудь вимірній мірі.

Струминно-потокові змішувачі

Один тип струминно-потокового змішувача представлений на фіг. 4-4А. Змішувачі такого типу поставляють на продаж, наприклад, фірма IKA під торговим найменуванням ROTOTRON™. Як показано на фіг. 4, змішувач 200 включає мотор 202, який обертає привідний вал 204. 40 Перемішувачий елемент 206 встановлений на кінці привідного вала 204. Як показано на фіг. 4А, перемішувачий елемент 206 включає кожух 208, і всередині кожуха знаходиться лопатеве колесо 210. Як показано стрілками, коли лопатеве колесо обертається в своєму "прямому" напрямку, лопатеве колесо 210 втягує рідину через відкритий верхній край 212 кожуха і виштовхує рідину через відкритий нижній край 214. Край рідини 214, що виходить, має вигляд 45 високошвидкісного потоку або струменя. Якщо напрямок обертання лопатевого колеса 210 змінюється на протилежний, рідину можна втягувати через нижній край 214 і виштовхувати через верхній край 212. Це можна використовувати, наприклад, для всмоктування твердих речовин, які спливають поблизу або на поверхні рідини в резервуарі або посудині. (Потрібно зазначити, що терміни "верхній" і "нижній" належать до орієнтації змішувача на фіг. 4; змішувач 50 можна орієнтувати в резервуарі таким чином, що верхній край виявиться під нижнім краєм.)

Кожух 208 включає ділянки 216 та 218, що розширюються, поруч з його краями. Вважають, що ці ділянки, що розширюються, сприяють тороїдальному потоку, який звичайно спостерігають в змішувачі такого типу. Геометрія кожуха і лопатеве колесо також сприяють зосередженню потоку у високошвидкісному струмені при відносно низькій споживаній потужності.

55 Переважно просвіт між кожухом 208 і лопатевим колесом 210 є достатнім, щоб запобігти надмірному подрібненню матеріалу під час його проходження через кожух. Наприклад, цей просвіт може являти собою щонайменше десятиразовий середній розмір частинок твердих речовин в суміші, переважно щонайменше стократний. У деяких варіантах здійснення, вал 204 має конфігурацію, яка забезпечує подачу газу через вал. Наприклад, вал 204 може включати 60 канал (не показаний), через який надходить газ, і один або більше отворів, через які газ

виходить в суміш. Ці отвори можуть знаходитися всередині кожуха 208, щоб прискорювати перемішування, і/або в інших місцях по довжині вала 204.

Лопатеве колесо 210 може мати будь-яку бажану геометрію, яка дозволяє втягувати рідину через кожух з високою швидкістю. Лопатеве колесо переважно являє собою морське лопатеве колесо, як показано на фіг. 4А, але може мати іншу конструкцію, включаючи, наприклад, колесо з прямими лопатями типу Раштона (Rushton), або модифіковане лопатеве колесо типу Раштона, наприклад, нахилене таким чином, щоб створювати деякий аксіальний потік. Щоб створювати високошвидкісний потік через кожух, мотор 202, переважно, являє собою високошвидкісний мотор з високим обертаючим моментом, наприклад, здатний працювати зі швидкостями від 500 до 20000 об./хв., наприклад, від 3000 до 10,000 об./хв. Однак, чим більше змішувач (наприклад, чим більше кожух і/або чим більше мотор), тим менше може бути швидкість обертання. Таким чином, якщо використовують великий змішувач, що має потужність, наприклад 5 л. с, 10 л. с, 20 л. с або 30 л. с (відповідно, 3,675, 7,35, 14,7 або 22,05 кВт) або вище, мотор може бути призначений для роботи з низькими швидкостями обертання, наприклад менше ніж 2000 об./хв., менше ніж 1500 об./хв. або навіть 500 об./хв., або менше. Наприклад, змішувач, призначений для перемішування вмісту резервуара, що має об'єм від 10000 до 20000 л, може працювати зі швидкостями від 900 до 1200 об./хв. Обертаючий момент мотора переважно є таким, що саморегулюється, щоб підтримувати відносно постійну швидкість лопатевого колеса по мірі того, як умови перемішування змінюються з часом, наприклад, внаслідок оцукрювання твердих речовин.

Як перевага, змішувач можна орієнтувати під будь-яким бажаним кутом або в будь-якому положенні в резервуарі, щоб спрямовувати потік струменя в заданому напрямку. Крім того, як обговорювалося вище, залежно від напрямку обертання лопатевого колеса змішувач можна використовувати, щоб втягувати текуче середовище з будь-якого краю кожуха.

У деяких варіантах здійснення в посудині розташовують два або більше струминних змішувачів, причому один або більше з них призначені для направлення струменя текучого середовища вгору ("нагнітання вгору"), і один або більше з них призначені для направлення струменя текучого середовища вниз ("нагнітання вниз"). У деяких випадках змішувач для нагнітання вгору розташований поблизу змішувача для нагнітання вниз, щоб посилити турбулентний потік, що створюється змішувачами. При необхідності один або більше змішувачів можна переключати між напрямком потоку вгору і напрямком потоку вниз в процесі обробки. Може виявитися вигідним переключати всі або більшість змішувачів в режим нагнітання вгору під час первинного диспергування вихідного матеріалу в рідкому середовищі, особливо якщо вихідний матеріал вивантажують або розпилюють на поверхню рідини, оскільки нагнітання створює значну турбулентність на поверхні. Нагнітання вгору можна також використовувати в процесі ферментації, щоб сприяти видаленню CO₂ з рідини, примушуючи газ підійматися у вигляді пухирців до поверхні, звідки його можна виводити в атмосферу.

Струминні змішувачі з всмоктувальною камерою

Струминний змішувач іншого типу включає первинний наконечник, який подає текуче середовище, що нагнітається, з насоса, всмоктувальний отвір поблизу первинного наконечника, через який навколишнє текуче середовище втягується завдяки перепаду тиску між первинним наконечником і більш широким отвором, і всмоктувальну камеру, розташовану між всмоктувальним отвором і вторинним наконечником. Високошвидкісний струмінь текучого середовища виходить з вторинного наконечника.

Приклад змішувача даного типу представлений на фіг. 6. Як показано, в змішувачі 600 рідина, що нагнітається з насоса (не показаний), протікає через вхідний канал 602 і виходить через первинний наконечник 603. Навколишня рідина втягується через всмоктувальний отвір 604 у всмоктувальну камеру 606 завдяки перепаду тиску, що створюється потоком рідини, що нагнітається. Об'єднаний потік виходить з всмоктувальної камери в навколишню рідину з високою швидкістю через вторинний наконечник 608. Перемішування відбувається як у всмоктувальній камері, так і в навколишній рідині внаслідок струминного дії потоку рідини, що виходить.

Система для перемішування, яка працює згідно з аналогічним принципом, представлена на фіг. 6А. Змішувачі із здійсненням даної конструкції постачає на продаж фірма ITT Water and Wastewater у вигляді струминних змішувачів під торговим найменуванням Flygt™. У системі 618 насос 620 створює первинний потік, який надходить до резервуара (не показаний) через систему всмоктувального наконечника 622. Система всмоктувального наконечника 622 включає первинний наконечник 624, який діє аналогічно описаному вище первинному наконечнику 603, примушуючи навколишнє текуче середовище втягуватися в найближчий відкритий кінець 626 ежекторної труби 628 внаслідок перепаду тиску, який створюється текучим середовищем, що

виходить з первинного наконечника. Об'єднаний потік потім вийде з іншого кінця 630 ежекторної труби 628, який діє як вторинний наконечник, у вигляді високошвидкісного струменя.

Наконечник, показаний на фіг. 7, який називається "едукторний наконечник", діє за аналогічним принципом. Наконечник із здійсненням даної конструкції є в продажу під торговим найменуванням TeeJet®. Як показано, в наконечнику 700 рідина, що нагнітається, втікає через вхідний отвір 702 і виходить з первинного наконечника 704, втягуючи навколишнє текуче середовище у відкритий кінець 706 розсіювача 708. Об'єднаний потік виходить з протилежного відкритого кінця 710 розсіювача при швидкості циркуляційного потоку A+B, яка являє собою суму швидкості вхідного потоку A і швидкості потоку B захопленого навколишнього текучого середовища.

Змішувачі струминно-аераційного типу

Інший тип системи струминного перемішування, який можна використовувати, називають в галузі стічних вод терміном "струминно-аераційний змішувач". У галузі стічних вод ці змішувачі звичайно використовують для подачі струменя суміші стиснутого повітря і рідини, щоб забезпечити аерацію. Однак в даній заявці в деяких випадках змішувачі струминно-аераційного типу використовують без стиснутого газу, як буде обговорюватися нижче. Для розуміння принципи дії струминно-аераційних змішувачів будуть спочатку описані в контексті їх використання зі стиснутим газом.

Вихровий струминний змішувач, в тому числі змішувач 800, показаний на фіг. 8-8В, включає численні форсунки 802, встановлені по колу на центральній втулці 804. Радіальне розташування форсунок дозволяє однорідно розподіляти енергію перемішування по всьому резервуару. Вихровий струминний змішувач можна встановити в центральному положенні резервуара, як показано, щоб забезпечити тороїдальний потік навколо центральної осі резервуара. Вихровий струминний змішувач можна встановити на трубопроводі 806, який подає високошвидкісну рідину у вихровий струминний змішувач. У варіанті здійснення, показаному на фіг. 8В, повітря також надходить у вихровий струминний змішувач через трубопровід 812. Високошвидкісна рідина подається насосом 808, який розташований зовні резервуара і який втягує рідину через вхідний отвір 810 в боковій стінці резервуара.

Фіг. 9 та 10 показують два типи конфігурації наконечника, які призначені для перемішування потоку газу і рідини і створення високошвидкісного струменя. Ці наконечники мають конфігурацію, яка дещо відрізняється від вихрового струминного змішувача, представленого на фіг. 8 та 8А, але функціонують аналогічним чином. У системі 900, показаній на фіг. 9, первинне або рушійне текуче середовище спрямовують через рідинну лінію 902 у внутрішні наконечники 904, через які рідина проходить з великою швидкістю в зону перемішування 906. Друге текуче середовище, наприклад, газ, в тому числі стиснуте повітря, азот або діоксид вуглецю, або рідина, надходить в зону перемішування через другу лінію 908 і захоплюється рушійним текучим середовищем, що надходить в зону перемішування 906 через внутрішні наконечники. У деяких випадках друга текуче середовище являє собою азот або діоксид вуглецю, щоб зменшити окиснення ферменту. Об'єднаний потік з двох ліній нагнітають в резервуар для перемішування через зовнішні наконечники 910. Якщо друге текуче середовище являє собою газ, найдрібніші пухирці захоплюються рідиною в суміші. Рідина подається насосом в рідинну лінію 902. Газ, якщо його використовують, подається компресорами. Якщо рідину використовують як друге текуче середовище, він може мати таку саму швидкість, як рідина, що входить через рідинну лінію 902, або іншу швидкість.

Фіг. 10 представляє альтернативну конструкцію наконечника 1000, в якій зовнішні наконечники 1010 (з яких показаний тільки один) розташовані вздовж подовженого елемента 1011, який включає рідинну лінію 1002, розташовану паралельно другій лінії 1008. Кожний наконечник включає один зовнішній наконечник 1010 та один внутрішній наконечник 1004. Перемішування рушійної рідини з другим текучим середовищем відбувається таким самим чином, як в системі 900, описаній вище. Фіг. 11 та 12 пояснюють приклади системи перемішування струминно-аераційного типу, в якій наконечники розташовані вздовж подовженого елемента. У прикладі, представленому на фіг. 11, подовжений елемент 1102 розташований вздовж діаметра резервуара 1104, і наконечники 1106 виступають в протилежних напрямках від наконечника, створюючи вказаний режим потоку, який включає дві ділянки еліптичного в цілому потоку, по одній на кожній стороні центрального подовженого елемента. У прикладі, представленому на фіг. 12, резервуар 1204 звичайно має прямокутний поперечний переріз, і подовжений елемент 1202, розташований вздовж однієї бокової стінки 1207 резервуара. У цьому випадку всі наконечники 1206 повернені в одному напрямку до протилежної бокової стінки 1209. Так утворюється представлений варіант потоку, в якому потік в резервуарі звичайно утворює еліпс навколо головної осі, що проходить звичайно по центру

вздовж резервуара. У варіанті здійснення, представленому на фіг. 12, наконечники можуть бути нахилені до підлоги резервуара, наприклад, під кутом, що становить приблизно від 15 до 30° від горизонталі.

В іншому варіанті здійснення, представленому на фіг. 13, наконечники 1302, 1304 і всмоктувальний отвір 1306 розташовані таким чином, щоб змусити вміст резервуара повертатися та обертатися в тороїдальній типу "пончика" конфігурації навколо центральної вертикальної осі резервуара. Потік навколо тороїдальної поверхні проходить вниз по центру резервуара, вздовж підлоги, вгору по стінках і назад в центр, створюючи форму обертової спіралі, яка очищує центр і перешкоджає осадженню твердих речовин. Тороїдальна форма також ефективна для руху твердих речовин, що знаходяться на поверхні в центрі резервуара, де вони захоплюються на дно та утворюють однорідну суміш з вмістом резервуара. У результаті утворюється спіральний режим потоку, який зводить до мінімуму мертві простори резервуара.

Зворотне продування

У деяких випадках струминні наконечники, описані в даному документі, можуть засмічуватися, що може призводити до зниження продуктивності та економічності. Засмічення наконечників можна усувати, спрямовуючи в протилежний бік потік рушійної рідини через наконечник. Наприклад, в системі, представленій на фіг. 14, це здійснюють закриттям клапана 1402 між насосом 1404 і рідинною лінією 1406, що входить в наконечники 1408, і включенням вторинного насоса 1410. Вторинний насос 1410 втягує текуче середовище через наконечники. Потім текуче середовище підіймається по вертикальній трубі 1412 внаслідок закриття клапана 1402. Текуче середовище виходить з вертикальної труби 1412 через її вихід 1414 для рециркуляції через резервуар.

Перемішування в транспортних/перевізних змішувачах

Як відмічено вище, при необхідності оцукрювання може відбуватися частково або повністю в процесі транспортування суміші, наприклад, між першим переробним підприємством для обробки вихідного матеріалу і другим переробним підприємством для виробництва кінцевого продукту, в тому числі етанолу. У цьому випадку перемішування можна проводити, використовуючи струминний змішувач, призначений для залізничної цистерни або іншого транспортного засобу. Приклади таких змішувачів будуть обговорюватися нижче. Як показано схематично на фіг. 15 та 15А, змішувачі 1602 та 1604 можна встановити через отвір 1606 резервуара, наприклад, автомобільної цистерни (фіг. 15) або залізничної цистерни (фіг. 15А). Змішувач може працювати з використанням системи керування зовні резервуара, яка може включати, наприклад, мотор і/або систему подачі або стиснуте повітря, залежно від типу системи, що використовується для перемішування, і регулятор, призначений для регулювання роботи змішувача. Може бути також передбачена вентиляція (не показана).

Інші системи/наконечник для перемішування

Імпульсна подача повітря/текучого середовища

В альтернативному типі змішувача використовують газ, що надходить в суміш в імпульсному режимі. Такий змішувач представлений схематично на фіг. 15 та 15А на прикладі змішувача залізничної цистерни, що перевозиться. Відміряні кількості газу під високим тиском вводять або нагнітають в імпульсному режимі під плоскі круглі диски (накопичувальні пластини), розташовані поблизу дна резервуара. Раптове виділення повітря спричиняє струс рідини. Коли газ виходить назовні між пластиною і підлогою резервуара, він зчищає осілі тверді речовини. Газ потім збирається над пластиною у великі пухирі овальної форми. Коли кожний пухир підіймається на поверхню, він підіймає рідину, що знаходиться над ним і рухає її до периметра резервуара. Рідина рухається до стінок резервуара і опускається по стінках резервуара на дно. Це рух пухирів підіймає тверді речовини до поверхні і створює звичайно кругову або тороїдальну циркуляцію рідини в резервуарі. Газ може являти собою, наприклад, повітря, азот або діоксид вуглецю. Резервуар забезпечений вентиляційним отвором (не показаний), щоб забезпечити вихід газу з резервуара в процесі перемішування.

Низькошвидкісні змішувачі

Фіг. 16 та 16А пояснюють змішувачі, призначені для встановлення на валу (не показаний), щоб здійснювати обертальне перемішування при відносно низьких швидкостях. Ці змішувачі можуть включати, наприклад, два перемішувачі елементи 1702 (фіг. 16) або три перемішувачі елементи (фіг. 16 А), встановлених на опорних ручках 1701 навколо центральної встановлювальної втулки 1703, яка призначена для встановлення на вал.

Перемішувачі елементи 1702 мають вигляд зрізаних конусів, кожний з яких має перший край 1704 і другий край 1706. Перший край має поперечний переріз, який перевищує поперечний переріз другого краю. Перемішувачі елементи розташовані таким чином, що центральні осі

перемішуючих елементів знаходяться під кутом відносно площини обертання перемішуючих елементів.

Змішувач обертається в такому напрямку, що рідина втікає через перший край 1704 і витікає через другий край 1706 з високою швидкістю, створюючи умови динамічного потоку утворенням турбулентного потоку на вузькому краю перемішуючого елемента. Нахил перемішуючих елементів відносно площини обертання призводить до створення безперервного замкненого кругового потоку, який поряд зі стінкою сусіднього резервуара або контейнера підіймається вгору і в центральній частині резервуара або контейнера опускається вниз коаксіально валу змішувача, де він проходить через проміжні простори між опорними ручками 1701. Інтенсивність цього кругового потоку залежить від величини кута нахилу.

Змішувачі даного типу постачає на продаж фірма Inotec під торговим найменуванням Visco-Jet™. Існують складені змішувачі, які можна встановлювати в залізничній цистерні або іншому контейнері для перевезення. Аналогічний тип змішувача описаний в патенті США № 6,921,194, повний опис якого включений в даний документ за допомогою посилання.

Зведення до мінімуму утримання на стінках резервуара

У деяких ситуаціях, зокрема, коли вміст твердих речовин наближається до теоретичної або практичної межі, матеріал може накопичуватися на боковій стінці і/або донній стінці резервуара в процесі перемішування. Це явище, так зване "утримання" є небажаним, тому що воно може призводити до недостатнього перемішування. Можна зробити ряд заходів, які зводять до мінімуму утримання і забезпечують хороше перемішування у всьому резервуарі.

Наприклад, крім пристрою (пристроїв) для струминного перемішування, резервуар можна обладнати скребачкою, наприклад скребачкою, що має лезо, яке очищує бокову стінку резервуара, як гумовий валик для видалення вологи. Такі пристрої добре відомі, наприклад, в молочній промисловості. Прийнятні змішувачі включають змішувачі з боковим і донним очищенням і змішувачі зі скребковими лезами, які виробляє фірма Walker Engineered Products (Новий Лісабон, штат Вісконсин). Як показано на фіг. 18, змішувач з боковою і донною скребачкою 1800 може включати центральний подовжений елемент 1802, встановлений для обертання навколо осі резервуара. Леза скребачки для бокових стінок 1804 встановлені на кожному кінці подовженого елемента 1802 і розташовані під кутом відносно подовженого елемента. У представленому варіанті здійснення пара лез скребачки для нижньої стінки 1806 встановлена в проміжному положенні на подовженому елементі 1802, щоб зчищати матеріал, що накопичується на дні резервуара. Ці скребачки можна не встановлювати, якщо матеріал не скупчується на дні резервуара. Як показано на фіг. 18А, леза скребачки 1804 можуть бути у вигляді множини скребкових елементів, розташованих вздовж бокової стінки. В інших варіантах здійснення леза скребачки є безперервними або можуть мати будь-яку іншу бажану геометрію.

В інших варіантах здійснення сам струминний змішувач має таку конфігурацію, яка зводить утримання до мінімуму. Наприклад, струминний змішувач може включати одну або більше рухомих головок і/або гнучких частин, які рухаються в процесі перемішування. Наприклад, струминний змішувач може включати подовжений обертовий елемент, який має множинну форсунок по своїй довжині. Цей подовжений елемент може бути плоским, як показано на фіг. 19, або мати неплоску форму, яка, наприклад, може відповідати формі стінок резервуара, як показано на фіг. 20.

Як показано на фіг. 19, наконечники струминного змішувача можуть бути розташовані на обертовому подовженому елементі 1900, який приводять в рух мотор 1902 і вал 1904. Воду або інше текуче середовище нагнітають через канали у обертовому елементі, наприклад, за допомогою лопатевого колеса насоса 1906, і вона вийде у вигляді множини струменів через отвори форсунок 1908 під час обертання елемента 1900. Щоб зменшити утримання на бокових стінках резервуара, можна передбачити отвори 1910 на кінцях елемента 1900.

У варіанті здійснення, представленому на фіг. 20, щоб відповідати визначеній формі резервуара 2000, подовжений елемент включає горизонтально довгасті ручки 2002, нахилені вниз частини 2004, нахилені назовні і всередину частини 2006 і вертикально виступаючі частини 2008. Текуче середовище нагнітають через канали в подовженому елементі до множини отворів форсунок 38, через які вийдуть струмені під час обертання подовженого елемента.

В обох варіантах здійснення, представлених на фіг. 19 та 20, струмені забезпечують перемішування і одночасно також омивають бокові стінки резервуара.

В інших варіантах здійснення струминний змішувач може включати гнучкі елементи і/або регульовані елементи (наприклад, трубки, що висуваються або згинаються), через які надходять струмені. Наприклад, як показано схематично на фіг. 21 та 21 А, пристрій для струминного перемішування може складатися з гнучких трубок, аналогічних плаваючому пристрою для очищення басейнів. У представленій системі 2100 гнучкий живильний шланг 2102

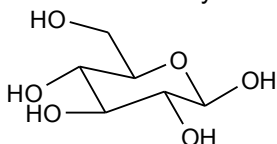
подає текуче середовище з вхідного отвору 2104 в боковій стінці резервуара 2106. Живильний шланг 2102 витягнуть на поверхню рідини в резервуарі за допомогою ряду буйків 2108 і шарнірних з'єднань 2110. Множина гнучких шлангів 2112 прикріплена своїми верхніми кінцями до роздільних трійникових з'єднань 2114 в плаваючій частині живильного шланга 2102. Текуче середовище нагнітають з відкритих віддалених кінців гнучких шлангів 2112, що призводить до перемішування вмісту резервуара і видалення відкладень на бокових стінках резервуара.

У деяких варіантах здійснення можна використовувати поєднання описаних вище конструкцій. Наприклад, можна використовувати поєднання плоских і неплоских обертових і коливальних подовжених елементів. Описані вище розташування рухомих наконечників можна використовувати в поєднанні один з одним і/або в поєднанні зі скребачками. Можна використовувати спільно множину розташувань рухомих наконечників, наприклад два або більше обертових елементів, представлених на фіг. 19, можна вертикально розташувати рядом в резервуарі. Коли використовують множину обертових елементів, їх можна призначати для обертання в одному напрямку або в протилежних напрямках, з однаковою швидкістю або з різними швидкостями.

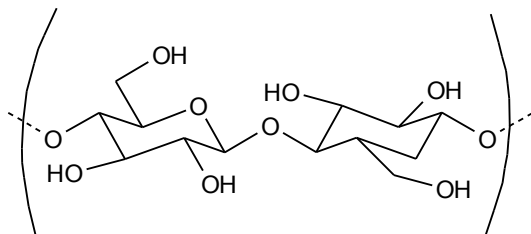
Матеріали біомаси

Біомаса може являти собою, наприклад, целюлозний або лігноцелюлозний матеріал. До таких матеріалів належать папір і паперові вироби (наприклад, папір з багатошаровим покриттям і крафт-папір), деревина і матеріали, що містять деревину, наприклад, деревностружкові плити трави, рисове лушпиння, вичавки, джут, коноплі, льон, бамбук, мексиканська агава, манільська пенька, солома, просо лозиноподібне, люцерна, сіно, стрижні кукурудзяних качанів, кукурудзяна солома, кокосові волокна; джерела волокна з високим вмістом α -целюлози, наприклад бавовна. Вихідні матеріали можна одержати з обривків не вживаних текстильних матеріалів, наприклад залишків, або вони можуть являти собою вживані відходи, наприклад, шмаття. Коли паперові вироби використовують як джерела волокна, вони можуть являти собою невживані матеріали, наприклад обривки невживаних матеріалів, або вони можуть являти собою вживані відходи. Крім невживаних вихідних матеріалів, вживані, промислові (наприклад, побічні продукти переробки) і технологічні відходи (наприклад, стоки від переробки паперу) можна також використовувати як джерела волокна. Крім того, біомасу як вихідний матеріал можна одержувати або витягувати з відходів життєдіяльності людини (наприклад, стоків) і відходів тваринного або рослинного походження. Додаткові джерела волокна описані в патентах США №№ 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 та 5952105.

У деяких варіантах здійснення матеріал біомаси включає вуглевод, який являє собою або включає матеріал, що містить один або більше β -1,4-зв'язків і має середньочисельну молекулярну масу, що становить приблизно від 3000 до 50000. Такий вуглевод являє собою або включає целюлозу (I), яка одержана з β -глюкоза (1) за допомогою конденсації β (1,4)-глюкозидних зв'язків. Цей зв'язок відрізняється від α (1,4)-глюкозидних зв'язків, присутніх в крохмалі та інших вуглеводах.



1



I

Крохмальні матеріали включають сам крохмаль, наприклад кукурудзяний крохмаль, пшеничний крохмаль, картопляний крохмаль або рисовий крохмаль, похідне крохмалю, або матеріал, який включає крохмаль, в тому числі їстівний харчовий продукт або сільськогосподарський продукт. Наприклад, крохмальним матеріалом може бути аракача,

гречка, банан, ячмінь, маніока, кудзу, кислиця бульбова, саго, сорго, звичайна картопля, солодка картопля, таро, ямс або одна або більше бобових рослин, в тому числі боби, сочевиця або горох. Суміші будь-яких двох або більше крохмальних матеріалів також являють собою крохмальні матеріали.

У деяких випадках біомаса являє собою мікробний матеріал. Мікробні джерела включають, але не обмежуються цим, будь-який мікроорганізм або організм, що зустрічається в природі або генетично модифікований, який містить або здатний забезпечувати джерело вуглеводів (наприклад, целюлоза), наприклад, протисти (одноклітинні), наприклад тваринні протисти (наприклад, найпростіші, в тому числі джгутики, амебоподібні, інфузорії і споровики) і рослинні протисти (наприклад, водорості, в тому числі ніздрюваті, хлорарахніофіти, криптомонади, евгленіди, глаукофіти, гаптофіти, червоні водорості, страменофіли і зелені рослини). Інші приклади включають морські водорості, планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон, і фемптопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грампозитивні бактерії, грамнегативні бактерії та екстремофіли), дріжджі і/або їх суміші. У деяких випадках мікробну біомасу можна одержати з натуральних джерел, наприклад океанів, озер, інших водоймищ, що містять, наприклад, солону воду або прісну воду, або на суші. Як альтернатива або додатково, мікробну біомасу можна одержати із систем культур, наприклад крупномасштабних сухих і вологих систем культур.

Зцукрюючі агенти

Прийнятні ферменти включають целобіази і целюлази, здатні розкласти біомасу.

Прийнятні целобіази включають целобіазу з *Aspergillus niger*, яку продають торговим найменуванням NOVOZYME 188™.

Целюлази здатні розкласти біомасу і можуть бути грибового або бактеріального походження. Прийнятні ферменти включають целюлази 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, європейський патент № 458162), зокрема, одержані вибором штамів з видів *Humicola insolens* (перекласифікований як *Scytalidium thermophilum*, див., наприклад, патент США № 4,435,307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, видів *Acremonium*, включаючи *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachyphenium*, *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, вид *Cephalosporium* RYM-202, вид *Acremonium* CBS 478.94, вид *Acremonium* CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, вид *Cephalosporium* CBS 535.71, *Acremonium brachyphenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 і *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Целюлітичні ферменти можна також одержувати з *Chrysosporium*, переважно штаму *Chrysosporium lucknowense*. Крім того, можна використовувати *Trichoderma* (зокрема, *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei*, і *Trichoderma koningii*), алкалофільні бацили (див., наприклад, патент США № 3844890 і європейський патент № 458162) і *Streptomyces* (див., наприклад, європейський патент № 458162).

Можна використовувати комплексні ферменти, в тому числі ті, які постачає фірма Genencor під торговим найменуванням ACCELLERASE®, наприклад, комплексний фермент Accellerase® 1500. Комплексний фермент Accellerase® 1500 має багатофункціональну ферментативну активність, діючи, головним чином, як екзоглюканаза, ендоглюканаза (2200-2800 одиниць СМС/г), геміцелюлаза і β-глюкозидаза (525-775 одиниць рNPG/г), і має значення рН від 4,6 до 5,0. Активність комплексного ферменту як ендоглюканази виражена в одиницях активності по відношенню до карбоксиметилцелюлози (одиниці СМС), в той час як його активність як β-глюкозидази виражена в одиницях активності по відношенню до пара-нітрофеніл-пара-D-глюкопіранозиду (одиниці рNPG). В одному варіанті здійснення використовують суміш комплексного ферменту Accellerase® 1500 та целобіази NOVOZYME™ 188.

У деяких варіантах здійснення оцукрюючий агент включає кислоту, наприклад, мінеральну кислоту. Коли використовують кислоту, можливе утворення побічних продуктів, які є токсичними для мікроорганізмів, і в такому випадку спосіб може додатково включати видалення вказаних побічних продуктів. Їх видалення можна здійснювати, використовуючи активоване вугілля, наприклад, активоване деревне вугілля, або інші прийнятні способи.

Ферментаційні агенти

У ферментації використовують мікроорганізм(и), які можуть являти собою природні мікроорганізми або генетично модифіковані мікроорганізми. Наприклад, мікроорганізм може являти собою бактерію, наприклад, целюлітичну бактерію, грибок, наприклад, дріжджі, рослину або протист, наприклад, водорість, найпростіше або грибоподібний протист, наприклад, слизовик (міксоміцет). Коли організми є сумісними, можна використовувати суміші організмів.

Прийнятні для ферментації мікроорганізми мають здатність конвертувати вуглеводи, в тому числі глюкозу, ксилозу, арабінозу, манозу, галактозу, олігосахариди або полісахариди, в продукти ферментації. Ферментувати мікроорганізми включають штами роду *Saccharomyces* (цукрові грибки), наприклад, види *Saccharomyces cerevisiae* (пекарські дріжджі), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; під *Kluveromyces*, наприклад, види *Kluveromyces marxianus*, *Kluveromyces fragilis*; під *Candida* (кандида), наприклад, *Candida pseudotropicalis*, *Candida brassicae*, *Pichia stipitis* (родич *Candida shehatae*), під *Clavispora*, наприклад, види *Clavispora lusitaniae* і *Clavispora opuntiae*, під *Pachysolen*, наприклад, види *Pachysolen tannophilus*, під *Bretanomyces*, наприклад, види *Bretanomyces clausenii* (Philippidis G. P., розділ Cellulose Bioconversion Technology (Технологія біоконверсії целюлози) в книзі Handbook on Bioethanol: Production and Utilization (Довідник з біоетанолу: виробництво і застосування), під ред. Wyman C. E., видавництво Taylor & Francis, Вашингтон, округ Колумбія, 1996 р., с. 179-212).

Дріжджі, що є в продажу, включають, наприклад, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red, постачальник Red Star/Lesaffre (США); FALI®, постачальник Fleischmann's Yeast, відділення фірми Burns Philip Food Inc. (США); SUPERSTART®, постачальник Alltech, в даний час Lalemand; GERT STRAND®, постачальник Gert Strand AB (Швеція); і FERMOL®, постачальник DSM Specialties.

У ферментації можна також використовувати бактерії, наприклад *Zymomonas mobilis* та *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996 р., див. вище).

Додатки

Антибіотики

Хоча звичайно надають перевагу одержанню високої концентрації цукру в оцукреному розчині, можна використовувати і менш високі концентрації і в такому випадку може виявитися бажаним введення антимікробної домішки, наприклад антибіотика широкої дії, в низькій концентрації, наприклад, від 50 до 150 м. д. Інші прийнятні антибіотики включають амфотерицин В, ампіцилін, хлорамфенікол (левоміцетин), ципрофлоксацин, гентаміцин, гігроміцин В, канаміцин, неоміцин, пеніцилін, пуроміцин, стрептоміцин. Антибіотики будуть інгібувати зростання мікроорганізмів під час транспортування і зберігання, і їх можна використовувати у відповідних концентраціях, що становлять, наприклад, від 15 до 1000 мас. м. д., наприклад, від 25 до 500 м. д. або від 50 до 150 м. д. При необхідності антибіотик можна додавати, навіть якщо концентрація цукру є відносно високою.

Поверхнево-активні речовини

Додавання поверхнево-активних речовин може збільшувати швидкість оцукрювання. Приклади поверхнево-активних речовин включають неіонні поверхнево-активні речовини, в тому числі поверхнево-активні речовини на основі поліетиленгліколю Tween® 20 або Tween® 80, іонні поверхнево-активні речовини або амфотерні поверхнево-активні речовини. Інші прийнятні поверхнево-активні речовини включають октилфенолетоксилати, в тому числі неіонні поверхнево-активні речовини серії TRITON™ X, які постачає на продаж фірма Dow Chemical. Можна також додавати поверхнево-активну речовину, щоб зберігати цукор, що утворюється в розчині, особливо у висококонцентрованих розчинах.

Середовище оцукрювання

В одному варіанті здійснення середовище містить компоненти в наступних концентраціях:

Азотиста основа дріжджів	1,7 г/л
Сечовина	2,27 г/л
Пептон	6,56 г/л
Поверхнево-активна речовина Tween® 80	10 г/л.

Фізична обробка вихідного матеріалу

У деяких варіантах здійснення вихідний матеріал піддають фізичній обробці перед оцукрюванням і/або ферментацією. Процеси фізичної обробки, які можна використовувати для зміни морфології матеріалу біомаси і/або функціоналізації матеріалу, можуть включати один або більше з тих, які описані в даному документі, в тому числі механічну обробку, хімічну обробку, опромінення, ультразвукову обробку, окиснення, піроліз або паровий вибух. Способи обробки можна використовувати у вигляді поєднання двох, трьох, чотирьох навіть всіх даних технологій (в будь-якому порядку). Коли використовують більше ніж один спосіб обробки, ці

способи можна використовувати в один і той самий час або в різні терміни. Інші способи, які змінюють молекулярну структуру біомаси як вихідного матеріалу, можна також використовувати як індивідуально, так і в поєднанні із способами, описаними в даному документі.

Механічна обробка

У деяких випадках, способи можуть включати механічну обробку вихідного матеріалу біомаси. Види механічної обробки включають, наприклад, різання, подрібнення, пресування, дроблення, деформування і рубання. Подрібнення може включати, наприклад, кульовий, молотковий, роторний/статорний сухий або мокрий помел або інші види подрібнення. Інші види механічної обробки включають, наприклад, подрібнення жорнами, розтріскування, механічне різання або розривання, стрижневе шліфування або повітряний дисковий помел.

Механічна обробка може мати перевагу для "підготовки", "напруження", подрібнення і дроблення целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів, роблячи целюлозу матеріалів більш сприйнятливою до розщеплення ланцюга і/або зменшення ступеня кристалічності. Підготовлені матеріали можуть також бути більш сприйнятливими до окиснення у випадку опромінення.

У деяких випадках, механічна обробка може включати первинну підготовку одержаного вихідного матеріалу, наприклад подрібнення матеріалів, в тому числі за допомогою різання, дроблення, помелу, розпилення або рубання. Наприклад, в деяких випадках, рихлий вихідний матеріал (наприклад вторинний папір, крохмальні матеріали або просо пруткоподібне) готують різанням або подрібненням.

Як альтернатива або додатково, вихідний матеріал можна спочатку фізично обробляти одним або декількома з числа інших фізичних способів обробки, включаючи, наприклад, хімічну обробку, випромінювання, ультразвукову обробку, окиснення, піроліз або паровий вибух і потім механічно обробляти. Така послідовність може мати перевагу, оскільки матеріали, оброблені одним або більше способами, включаючи, наприклад, опромінення або піроліз, схильні до більшої крихкості і, отже, може виявитися більш легким внесення подальших змін в молекулярну структуру матеріалу за допомогою механічної обробки.

У деяких варіантах здійснення вихідний матеріал біомаси є волокнистим, і механічна обробка включає різання, щоб відкрити волокна волокнистого матеріалу. Різання можна здійснювати, наприклад, використовуючи пристрій для різання з дисковими лезами. Інші способи механічної обробки біомаси включають, наприклад, помел або дроблення. Помел можна здійснювати, використовуючи, наприклад, молотковий млин, кульовий млин, колоїдний млин, конічний або конусний млин, дисковий млин, бігунковий млин, млин марки Wiley або зерновий млин. Дроблення можна здійснювати, використовуючи, наприклад, жорнову дробарку, стрижневу дробарку, кавову дробарку або жорновий млин. Дроблення можна здійснювати, наприклад, за допомогою зворотно-поступального стрижня або іншого елемента, як у випадку стрижневого млина. Інші механічні способи обробки включають механічне різання або розривання, інші способи, в яких до матеріалу прикладають тиск, і повітряний дисковий помел. Прийнятні види механічної обробки додатково включають будь-які інші способи, які змінюють молекулярну структуру вихідного матеріалу.

За бажанням механічно оброблений матеріал можна пропускати через сито, наприклад, яке має середній розмір отворів, що становить 1,59 мм або менше (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма). У деяких варіантах здійснення різання або іншу механічну обробку і просіювання здійснюють одночасно. Наприклад, різак з дисковими лезами можна використовувати для одночасного різання і просіювання вихідного матеріалу. Вихідний матеріал ріжеться між нерухомими лезами і обертовими лезами, виробляючи подрібнений матеріал, який проходить крізь сито і збирається в бункері.

Целюлозний або лігноцелюлозний матеріал можна механічно обробляти в сухому стані (наприклад, при невеликому або нульовому вмісті води на його поверхні), в гідратованому стані (наприклад, при вмісті до 10 мас. % абсорбованої води) або у вологому стані, наприклад, при вмісті від приблизно 10 мас. % до приблизно 75 мас. % води. Джерело волокон можна навіть механічно обробляти в стані часткового або повного занурення в рідину, включаючи воду, етанол або ізопропанол.

Целюлозний або лігноцелюлозний матеріал можна також механічно обробляти в середовищі газу (наприклад, в потоку або атмосфері газу, який не є повітрям), наприклад, кисню або азоту, або пари.

При необхідності лігнін можна видаляти з будь-якого з волокнистих матеріалів, які включають лігнін. Крім того, щоб сприяти розкладанню матеріалів, які включають целюлозу, матеріал можна обробляти до або під час механічної обробки або опромінення, використовуючи тепло, хімічну речовину (наприклад мінеральну кислоту, основу або сильний окисник, в тому

числі гіпохлорит натрію) і/або фермент. Наприклад, подрібнення можна здійснювати у присутності кислоти.

Механічна обробка системи може бути пристосована для утворення потоків з визначеними морфологічними характеристиками, включаючи, наприклад, питому поверхню, пористість, об'ємну густину і, у випадку волокнистих вихідних матеріалів, характеристики волокна, в тому числі відношення довжини до ширини.

У деяких варіантах здійснення питома поверхня за методом Брунауера-Еммета-Теллера (ВЕТ) механічно обробленого матеріалу становить більше ніж $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, наприклад, більше ніж $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $1,0 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $1,75 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $10 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $25 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $35 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $50 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $60 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $75 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $100 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $150 \text{ м}^2/\text{г}$, більше ніж $200 \text{ м}^2/\text{г}$, або навіть більше ніж $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

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

У деяких варіантах здійснення після механічної обробки матеріал має об'ємну густину, що становить менше ніж $0,25 \text{ г/см}^3$, наприклад, $0,20 \text{ г/см}^3$, $0,15 \text{ г/см}^3$, $0,10 \text{ г/см}^3$, $0,05 \text{ г/см}^3$ або менше, наприклад, $0,025 \text{ г/см}^3$. Об'ємну густину визначають, використовуючи американський стандартний метод випробувань ASTM D1895B. Коротко, цей спосіб включає наповнення зразком мірного циліндра відомого об'єму і вимірювання маси даного зразка. Об'ємну густину обчислюють розподілом маси зразка в грамах на відомий об'єм циліндра в кубічних сантиметрах.

Якщо вихідний матеріал являє собою волокнистий матеріал, волокна механічно обробленого матеріалу можуть мати відносно велике середнє відношення довжини до діаметра (наприклад, більше ніж 20/1, навіть якщо їх різали більш ніж однократно). Крім того, волокна волокнистих матеріалів, описаних в даному документі, можуть мати відносно вузький розподіл довжини і/або відношення довжини до діаметра.

При використанні в даному документі середні значення ширини волокна (наприклад, діаметри) являють собою значення, визначені оптичним способом при випадковому виборі приблизно 5000 волокон. Середні значення довжини волокна являють собою виправлені значення зваженої по довжині довжини. Значення питомої поверхні за методом ВЕТ являють собою багатоточкові значення питомої поверхні, і значення пористості являють собою значення, визначені методом ртутної порометрії.

Якщо вихідний матеріал являє собою волокнистий матеріал, середнє відношення довжини до діаметра волокон механічно обробленого матеріалу може становити, наприклад, більше ніж 8/1, наприклад, більше ніж 10/1, більше ніж 15/1, більше ніж 20/1, більше ніж 25/1 або більше ніж 50/1. Середня довжина волокна механічно обробленого матеріалу може становити, наприклад, приблизно від 0,5 мм до 2,5 мм, наприклад, приблизно від 0,75 мм до 1,0 мм, і середня ширина (наприклад, діаметр) другого волокнистого матеріалу 14 може становити, наприклад, приблизно від 5 мкм до 50 мкм, наприклад, приблизно від 10 мкм до 30 мкм.

У деяких варіантах здійснення, якщо вихідний матеріал являє собою волокнистий матеріал, стандартне відхилення довжини волокна механічно обробленого матеріалу може становити менше ніж 60 відсотків середньої довжини волокна механічно обробленого матеріалу, наприклад, менше ніж 50 відсотків середньої довжини, менше ніж 40 відсотків середньої довжини, менше ніж 25 відсотків середньої довжини, менше ніж 10 відсотків середньої довжини, менше ніж 5 відсотків середньої довжини, або навіть менше ніж 1 відсоток середньої довжини.

У деяких ситуаціях може виявитися бажаним приготування матеріалу з низькою об'ємною густиною, ущільнення матеріалу (наприклад, щоб зробити більш простим і менш дорогим його транспортування в інше місце) і подальше повернення матеріалу в стан із зниженою об'ємною густиною. Ущільнені матеріали можна обробляти будь-яким із способів, описаних в даному документі, або будь-який матеріал, оброблений будь-яким із способів, описаних в даному документі, можна потім ущільняти, наприклад, як описано в патентній заявці США № 12/429,045 і в міжнародній патентній заявці № WO 2008/073186, повні описи яких включені в даний документ за допомогою посилання.

Обробка випромінюванням

Можна використовувати одну або більше методик обробки випромінюванням для обробки вихідного матеріалу та одержати структурно модифікований матеріал, який служить як сировина для подальших технологічних стадій і/або послідовностей операцій. Опромінення

може, наприклад, зменшити молекулярну масу і/або кристалічність вихідного матеріалу. Випромінюванням можна також стерилізувати матеріали або будь-яке середовище, необхідне для біологічної обробки матеріалу.

У деяких варіантах здійснення на матеріал впливає енергія, яка вибиває електрон з його атомної орбіталі і використовується для опромінення матеріалів. Випромінювання можуть створювати (1) важкі заряджені частинки, в тому числі альфа-частинки або протони, (2) електрони, що утворюються, наприклад, при бета-розпаді або в прискорювачах електронного пучка, або (3) електромагнітне випромінювання, наприклад, гамма-випромінювання, рентгенівське випромінювання або ультрафіолетове випромінювання. В одному підході випромінювання, що виробляється радіоактивними речовинами, можна використовувати для опромінення вихідного матеріалу. В іншому підході електромагнітне випромінювання (наприклад, одержане за допомогою генераторів електронного пучка) можна використовувати для опромінення вихідного матеріалу. У деяких варіантах здійснення можна використовувати будь-яке поєднання способів (1)-(3), що застосовуються в будь-якому порядку або одночасно. Дози опромінення, що використовуються, залежать від бажаного ефекту і конкретного вихідного матеріалу.

У деяких випадках, коли бажано розщеплення ланцюга і/або бажана функціоналізація ланцюга полімеру, можна використовувати більш важкі частинки, ніж електрони, в тому числі протони, ядра гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. Коли бажане розщеплення ланцюга з розкриттям циклу, можна використовувати позитивно заряджені частинки внаслідок їх властивостей кислоти Льюїса для прискорення розщеплення ланцюга з розкриттям циклу. Наприклад, коли бажане максимальне окиснення, можна використовувати іони кисню, і коли бажане максимальне нітрування, можна використовувати іони азоту. Використання важких частинок і позитивно заряджених частинок описане в патентній заявці США № 12/417699, повний опис якої включений в даний документ за допомогою посилання.

В одному способі перший матеріал, який являє собою або включає целюлозу, що має середньочисельну молекулярну масу (M_{N1}), опромінюють, наприклад, шляхом впливу іонізуючого випромінювання (наприклад, у вигляді гамма-випромінювання, рентгенівського випромінювання, ультрафіолетового (УФ) світла з довжиною хвилі від 100 нм до 280 нм, пучка електронів або інших заряджених частинок), щоб одержати другий матеріал, який включає целюлозу, що має другу середньочисельну молекулярну масу (M_{N2}), яка становить менше ніж перша середньочисельна молекулярна маса. Другий матеріал (або перший і другий матеріали) можна поєднувати з мікроорганізмом (із застосуванням або без застосування ферментативної обробки), який може використовувати другий і/або перший матеріал або цукор, що міститься в ньому або лігнін для одержання проміжного або кінцевого продукту, в тому числі тих, які описані в даному документі.

Оскільки другий матеріал включає целюлозу, що має меншу молекулярну масу в порівнянні з першим матеріалом, і в деяких випадках, також і менший ступінь кристалічності, другий матеріал звичайно краще диспергується, набухає і/або розчиняється, наприклад, в розчині, що містить мікроорганізм і/або фермент. Ці властивості роблять другий матеріал таким, що легше обробляється, і більш сприйнятливим до хімічного, ферментативного і/або біологічного впливу в порівнянні з першим матеріалом, що може значно підвищувати швидкість виробництва і/або рівень виробництва цільового продукту, наприклад, етанолу.

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

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

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (до опромінення) становить від приблизно 40 до приблизно 87,5 відсотків, наприклад, від приблизно 50 до приблизно 75 відсотків або від приблизно 60 до приблизно 70 відсотків, і індекс кристалічності після опромінення становить від приблизно 10 до приблизно 50 відсотків, наприклад, від приблизно 15 до приблизно 45 відсотків або від приблизно 20 до приблизно 40 відсотків. Однак в деяких варіантах здійснення, наприклад, після високої дози опромінення, можна одержати індекс кристалічності, що становить менше ніж 5 відсотків. У деяких варіантах здійснення матеріал після опромінення є практично аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочисельна молекулярна маса (до опромінення) становить від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад, від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочисельна молекулярна маса після опромінення становить 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 високої дози опромінення, можна одержати середньочисельну молекулярну масу, що становить менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окиснення (O_2), який вище, ніж рівень окиснення (O_1) першого матеріалу. Вищий рівень окиснення матеріалу може сприяти можливості його диспергування, набухання і/або розчинення, додатково підвищуючи сприйнятливості матеріалу до хімічного, ферментативного або біологічного впливу. У деяких варіантах здійснення для збільшення рівня окиснення другого матеріалу в порівнянні з першим матеріалом опромінення здійснюють в окиснювальному середовищі, наприклад в атмосфері повітря або кисню, одержуючи другий матеріал, який є більш окисненим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноєфірних груп або карбоксильних груп, що може підвищити його гідрофільність.

Іонізуюче випромінювання

Кожний вид випромінювання іонізує вуглецьвмісний матеріал за допомогою визначеної взаємодії, яку визначає енергія випромінювання. Важкі заряджені частинки іонізують речовину, головним чином, за допомогою кулонівського розсіювання; крім того, в цих взаємодіях утворюються високоенергетичні електрони, які можуть додатково іонізувати речовину. Альфа-частинки являють собою ядра атомів гелію та утворюються при альфа-розпаді ядер різних радіоактивних елементів, включаючи ізотопи вісмуту, полонію, астату, радону, францію, радію, ряду актинідів, включаючи актиній, торій, уран, нептуній, кюрій, каліфорній, америцій і плутоній.

Коли використовують частинки, вони можуть бути нейтральними (незарядженими), позитивно зарядженими або негативно зарядженими. Коли частинки є зарядженими, вони можуть нести одиничний позитивний або негативний заряд кратні заряди, наприклад, одиничний, подвійний, потрійний або навіть четверний або вищі заряди. У тих випадках, де бажане розщеплення ланцюга, можуть виявитися бажаними позитивно заряджені частинки, частково внаслідок своєї кислотної природи. Коли використовують частинки, ці частинки можуть мати масу спокою електрона або вищу масу, яка, наприклад, в 500, 1000, 1500, 2000, 10000 або навіть 100000 разів перевищує масу спокою електрона. Наприклад, частинки можуть мати масу, що становить від приблизно 1 атомних одиниці до приблизно 150 атомних одиниць, наприклад, від приблизно 1 атомних одиниці до приблизно 50 атомних одиниць, або від приблизно 1 до приблизно 25, наприклад, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 або 15 атомних одиниць. Прискорювачі, що використовуються для прискорення частинок, можуть являти собою електростатичні прискорювачі постійного струму, електродинамічні прискорювачі постійного струму, радіочастотні лінійні, магнітно-індукційні лінійні або безперервно-хвильові пристрої. Наприклад, прискорювачі типу циклотрона постачає фірма IBA (Бельгія), включаючи систему Rhodotron®, в той час як прискорювачі постійного струму постачає фірма RDI (в наш час IBA Industrial), включаючи Dynamitron®. Іони та іонні прискорювачі обговорюються в роботах Introductory Nuclear Physics (Вступ в ядерну фізику), автор Kenneth S. Krane, видавництво John Wiley & Sons, Inc., 1988 p.; Krsto Prelec, Fizika B6, 1997 p., т. 4, с 177-206; Chu, William T., Overview of Light-ion Beam Therapy (Огляд з терапії пучком легких іонів), конференція ICRU-IAEA, Колумбус, штат Огайо, 18-20 березня 2006 p.; Iwata, Y. та інш., Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-ion Medical Accelerators (Сфокусований пролітно-трубчастий лінійний прискорювач типу Н з фазами, що чергуються, для медичних прискорювачів важких іонів), матеріали EP AC 2006 p., Единбург (Шотландія); i Leaner, C. M. та інш., Status of the Superconducting ECR Ion Source VENUS (Стан надпровідного електронного циклотронного резонансного джерела іонів VENUS), матеріали EPAC 2000 p., Відень (Австрія).

Гамма-випромінювання має перевагу значної глибини проникнення в різноманітні матеріали. Джерела гамма-випромінювання включають ядра радіоактивних елементів, в тому числі ізотопи кобальту, кальцію, технецію, хрому, галію, індію, йоду, заліза, криптону, самарію, селену, натрію і ксенону.

Джерела рентгенівського випромінювання включають зіткнення електронного пучка з металевими мішенями, виготовленими, в тому числі, з вольфраму або молібдену або сплавів, або компактні джерела світла, в тому числі ті, які виробляє фірма Lyncean.

Джерела ультрафіолетового випромінювання включають дейтерієві або кадмієві лампи.

Джерела інфрачервоного випромінювання включають керамічні лампи з вікном із сапфіра, цинку або селеніду.

Джерела мікрохвильового випромінювання включають клістри, радіочастотні джерела типу Слевіна (Slevin) або джерела атомних пучків, які використовують гази, в тому числі водень, кисень або азот.

У деяких варіантах здійснення пучок електронів використовують як джерело випромінювання. Пучок електронів має переваги високої потужності дози (наприклад, 1, 5 або навіть 10 Мрад в секунду), високої продуктивності, меншого об'єму і меншого вмісту обладнання. Електрони можуть також виявитися більш ефективними в реакціях розщеплення ланцюга. Крім того, електрони, які мають енергію від 4 до 10 МеВ, можуть мати глибину проникнення від 5 до 30 мм або більше, в тому числі 40 мм.

Електронні пучки можна створювати, використовуючи, наприклад, електростатичні генератори, каскадні генератори, генератори-трансформатори, низькоенергетичні прискорювачі із системою сканування, низькоенергетичні прискорювачі з лінійним катодом, лінійні прискорювачі та імпульсні прискорювачі. Електрони як джерело іонізуючого випромінювання можуть бути корисні, наприклад, для відносно тонких зрізів матеріалу, наприклад, менше ніж 0,5 дюйма, наприклад, менше ніж 0,4 дюйма, 0,3 дюйма, 0,2 дюйма, або менше ніж 0,1 дюйма (12,7, 10,16, 7,62, 5,08 або 2,54 мм, відповідно). У деяких варіантах здійснення енергія кожного електрона в електронному пучку становить від приблизно 0,3 МеВ до приблизно 2,0 МеВ (мільйонів електрон-вольт), наприклад, від приблизно 0,5 МеВ до приблизно 1,5 МеВ або від приблизно 0,7 МеВ до приблизно 1,25 МеВ. Пристрої для опромінення електронним пучком можуть серійно виробляти фірми Ion Beam Applications, (Луве-ла-Нев, Бельгія) або Titan Corporation (Сан-Дієго, штат Каліфорнія). Типові енергії електронів можуть становити 1 МеВ, 2 МеВ, 4,5 МеВ, 7,5 МеВ або 10 МеВ. Типова потужність пристрою для опромінення електронним пучком може становити 1 кВт, 5 кВт, 10 кВт, 20 кВт, 50 кВт, 100 кВт, 250 кВт або 500 кВт. Рівень деполімеризації вихідного матеріалу залежить від використовуваної енергії електронів і застосовуваної дози, в той час як час опромінення залежить від потужності і дози. Типові дози можуть приймати значення, що становлять 1 кГр (кілогрей), 5 кГр, 10 кГр, 20 кГр, 50 кГр, 100 кГр або 200 кГр.

Пучки іонних частинок

Можна використовувати більш важкі частинки, ніж електрони, щоб опромінювати матеріали, в тому числі вуглеводи або матеріали, які включають вуглеводи, наприклад, целюлозні матеріали, лігноцелюлозні матеріали, крохмальні матеріали або суміші будь-яких даних та інших речовин, описаних в даному документі. Наприклад, можна використовувати протони, ядра гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. У деяких варіантах здійснення частинки важче електронів можуть спричиняти більш значне розщеплення ланцюга (в порівнянні з частинками меншої маси). У деяких випадках позитивно заряджені частинки можуть здійснювати більш значне розщеплення ланцюга, ніж негативно заряджені частинки, внаслідок своєї кислотності.

Пучки більш важких частинок можна створювати, наприклад, використовуючи лінійні прискорювачі або циклотрони. У деяких варіантах здійснення енергія кожної частинки в пучку становить 1,0 МеВ/ат. од. до приблизно 6000 МеВ/ат. од., наприклад, від приблизно 3 МеВ/ ат. од. до приблизно 4,800 МеВ/ат. од. або від приблизно 10 МеВ/ат. од. до приблизно 1000 МеВ/ат. од. (атомна одиниця).

У визначених варіантах здійснення іонні пучки, що використовуються для опромінення вуглецевмісних матеріалів, наприклад матеріалу біомаси, можуть включати іони більше ніж одного типу. Наприклад, іонні пучки можуть включати суміші іонів двох або більше (наприклад, трьох, чотирьох або більше) різних типів. Зразкові суміші можуть включати іони вуглецю і протони, іони вуглецю та іони кисню, іони азоту і протони, і іони заліза і протони. У більш загальному випадку суміші будь-яких вказаних вище іонів (або будь-яких інших іонів) можна використовувати для створення опромінюючих іонних пучків. Зокрема, суміші відносно легких і відносно важких іонів можна використовувати в одному іонному пучку.

У деяких варіантах здійснення іонні пучки для опромінення матеріалів включають позитивно заряджені іони. Позитивно заряджені іони можуть включати, наприклад, позитивно заряджені іони водню (наприклад, протони), іони інертних газів (включаючи, наприклад гелій, неон, аргон), іони вуглецю, іони азоту, іони кисню, іони кремнію, іони фосфору та іони металів, в тому числі іони натрію, іони кальцію і/або іони заліза. Без наміру слідувати якій-небудь теорії, вважають, що вказані позитивно заряджені іони виявляють хімічні властивості кислот Льюїса при впливі на матеріали, ініціюючи і підтримуючи реакції катіонного розщеплення ланцюга з розкриттям циклу в окиснювальному середовищі.

У визначених варіантах здійснення іонні пучки для опромінення матеріалів включають негативно заряджені іони. Негативно заряджені іони можуть включати, наприклад, негативно заряджені водень-іони (наприклад, гідрид-іони) і негативно заряджені іони різних відносно електронегативних ядер (наприклад, іони кисню, іони азоту, іони вуглецю, іони кремнію та іони фосфору). Без наміру слідувати якій-небудь теорії, вважають, що такі негативно заряджені іони виявляють хімічні властивості основ Льюїса при впливі на матеріали, ініціюючи і підтримуючи реакції катіонного розщеплення ланцюга з розкриттям циклу у відновному середовищі.

У деяких варіантах здійснення пучки для опромінення матеріалів можуть включати нейтральні атоми. Наприклад, пучки, що містять будь-який один або більше видів атомів з числа, до яких належать атоми водню, атоми гелію, атоми вуглецю, атоми азоту, атоми кисню, атоми неону, атоми кремнію, атоми фосфору, атоми аргону і атоми заліза, використовують для опромінення матеріалу біомаси. Як правило, в пучках можуть бути присутніми суміші атомів двох або більше типів (наприклад, трьох або більше, чотирьох або більше, або ще більше типів).

У визначених варіантах здійснення іонні пучки, що використовуються для опромінення матеріалів, включають іони з одиничним зарядом, в тому числі один або більше з іонів H^+ , H^- , He^+ , Ne^+ , Ar^+ , C^+ , C^- , O^+ , O^- , N^+ , N^- , Si^+ , Si^- , P^+ , P^- , Na^+ , Ca^+ та Fe^+ . У деяких варіантах здійснення іонні пучки можуть включати іони з кратними зарядами, в тому числі один або більше з іонів C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{2-} , O_2^{2-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} та Si^{4-} . Як правило, іонні пучки можуть також включати більш складні багатоядерні іони, які несуть кратні позитивні або негативні заряди. У визначених варіантах здійснення, внаслідок структури багатоядерного іона, позитивні або негативні заряди можуть ефективно розподілятися по практично всій структурі іонів. У деяких варіантах здійснення позитивні або негативні заряди можуть деякою мірою локалізуватися на частинах структури іонів.

Електромагнітне випромінювання

У варіантах здійснення, в яких опромінення здійснюють за допомогою електромагнітного випромінювання, електромагнітне випромінювання може мати, наприклад, енергію на фотон (в електрон-вольтах), що становить більше ніж 10^2 еВ, наприклад, більше ніж 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 або навіть більше ніж 10^7 еВ. У деяких варіантах здійснення електромагнітне випромінювання має енергію на фотон, що становить від 10^4 до 10^7 , наприклад, від 10^5 до 10^6 еВ. Електромагнітне випромінювання може мати частоту, що становить, наприклад, більше ніж 10^{16} Гц, більше ніж 10^{17} Гц, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} або навіть більше ніж 10^{21} Гц. У деяких варіантах здійснення електромагнітне випромінювання має частоту, що становить від 10^{18} до 10^{22} Гц, наприклад, від 10^{19} до 10^{21} Гц.

Гасіння і регульована функціоналізація

Після обробки іонізуючим випромінюванням будь-які з матеріалів або сумішей, описаних в даному документі, можуть ставати іонізованими; тобто оброблений матеріал може включати радикали, які можна виявити за допомогою спектрометра електронного парамагнітного (спінового) резонансу. Якщо іонізована біомаса залишається в атмосфері, вона буде окиснюватися, в тому числі такою мірою, що карбоксильні групи утворюються в реакції з атмосферним киснем. У деяких випадках для деяких матеріалів таке окиснення є бажаним, тому що воно може сприяти подальшому зменшенню молекулярної маси вуглецевмісної біомаси, і окиснення груп, наприклад, карбоксильних груп, може бути корисним для розчинності і використання мікроорганізмів в деяких випадках. Однак оскільки радикали можуть "жити" протягом деякого часу після опромінення, наприклад, більше ніж 1 доба, 5 діб, 30 діб, 3 місяців, 6 місяців або навіть більше ніж 1 рік, властивості матеріалу можуть продовжувати змінюватися протягом часу, що в деяких випадках може виявитися небажаним. Таким чином, може виявитися бажаним гасіння іонізованого матеріалу.

Після іонізації будь-який матеріал біомаси, який був іонізований, можна гасити, щоб зменшити рівень радикалів у іонізованій біомасі, наприклад, таким чином, щоб радикали припинили виявлятися за допомогою спектрометра електронного парамагнітного резонансу. Наприклад, радикали можна гасити шляхом прикладення достатнього тиску до біомаси і/або шляхом використання в контакт з іонізованою біомасою текучого середовища, в тому числі газоподібного або рідкого, яке вступає в реакцію (гасіння) з радикалами. Введення газу або рідини, щоб щонайменше сприяти гасінню радикалів, можна використовувати для функціоналізації іонізованої біомаси шляхом утворення функціональних груп бажаної кількості і виду, включаючи карбоксильні групи, енольні групи, альдегідні групи, нітрогрупи, нітрильні групи, аміногрупи, алкіламіногрупи, алкільні групи, хлоралкільні групи або хлорфторалкільні групи.

У деяких випадках таке гасіння може поліпшувати стійкість деяких іонізованих матеріалів біомаси. Наприклад, гасіння може підвищувати стійкість біомаси до окиснення. Функціоналізація шляхом гасіння може також поліпшувати розчинність будь-якої біомаси, описаної в даному документі, може підвищувати термічну стійкість і може прискорювати утилізацію матеріалу різноманітними мікроорганізмами. Наприклад, функціональні групи, що утворюються в матеріалі біомаси в процесі гасіння, можуть виступати як місця специфічної адсорбції для прикріплення мікроорганізмів, наприклад, щоб прискорити гідроліз целюлози різними мікроорганізмами.

У деяких варіантах здійснення гасіння включає прикладення тиску до біомаси, в тому числі за допомогою механічної деформації біомаси, наприклад, безпосереднього механічного стиснення біомаси по одному, двох або трьох напрямках, або прикладення тиску до текучого середовища, в яке занурена біомаса, використовуючи, наприклад, ізостатичне стиснення. У таких випадках сама деформація матеріалу виробляє радикали, які часто захоплюються в доменах кристалічної структури в достатньо тісній близькості один від одного, внаслідок чого радикали можуть рекомбінувати або реагувати з іншою групою. У деяких випадках тиск прикладають разом з підведенням тепла, в тому числі достатньої кількості тепла для підвищення температури біомаси вище температури плавлення або температури розм'якшення компонента біомаси, в тому числі лігніну, целюлози або геміцелюлози. Нагрівання може підвищувати рухливість молекул матеріалу, що може сприяти гасінню радикалів. Коли тиск використовують для гасіння, цей тиск може становити більше ніж приблизно 1000 фунтів на кв. дюйм (7 МПа), в тому числі більше ніж приблизно 1250 фунтів на кв. дюйм (8,75 МПа), 1450 фунтів на кв. дюйм (10,15 МПа), 3625 фунтів на кв. дюйм (25,38 МПа), 5075 фунтів на кв. дюйм (35,53 МПа), 7250 фунтів на кв. дюйм (50,75 МПа), 10000 фунтів на кв. дюйм (70 МПа) або навіть більше ніж 15000 фунтів на кв. дюйм (105 МПа).

У деяких варіантах здійснення гасіння включає контакт біомаси з текучим середовищем, в тому числі рідким або газоподібним, наприклад, газом, здатним реагувати з радикалами, в тому числі ацетиленом або сумішшю ацетилену з азотом, етиленом, хлорованими етиленами або хлорфторетиленами, пропіленом або сумішшю цих газів. В інших визначених варіантах здійснення гасіння включає контакт біомаси з рідиною, наприклад рідиною, яка розчиняється, або щонайменше здатна проникати в біомасу і реагувати з радикалами, в тому числі діеном, в тому числі 1,5-циклоктадіеном. У деяких особливих варіантах здійснення гасіння включає контакт біомаси з антиоксидантом, в тому числі вітаміном Е. При необхідності вихідний матеріал біомаси може включати диспергований в ній антиоксидант, і гасіння може відбуватися при контакті з радикалами антиоксиданту, диспергованого у вихідному матеріалі біомаси.

Функціоналізацію можна посилювати, використовуючи важкі заряджені іони, в тому числі будь-який з важких іонів, описаних в даному документі. Наприклад, якщо бажано прискорити окиснення, для опромінення можна використовувати заряджені іони кисню. Якщо бажані азотні функціональні групи, можна використовувати іони азоту або аніони, які включають азот. Аналогічним чином, якщо бажані групи, що містять сірку або фосфор, в опроміненні можна використовувати іони сірки або фосфору.

Дози

У деяких випадках опромінення здійснюють при потужності дози, що становить більше ніж приблизно 0,25 Мрад в секунду, наприклад, більше ніж приблизно 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 або навіть більше ніж приблизно 2,5 Мрад в секунду. У деяких варіантах здійснення опромінення здійснюють при потужності дози, що становить від 5,0 та 1500,0 кілорад/година, наприклад, від 10,0 до 750,0 кілорад/година або від 50,0 до 350,0 кілорад/година.

У деяких варіантах здійснення опромінення (при використанні будь-якого джерела випромінювання або поєднання джерел) здійснюють доти, доки матеріал не одержить дозу, що становить щонайменше 0,1 Мрад щонайменше 0,25 Мрад, наприклад щонайменше 1,0 Мрад, щонайменше 2,5 Мрад, щонайменше 5,0 Мрад, щонайменше 10,0 Мрад, щонайменше 60 Мрад або щонайменше 100 Мрад. У деяких варіантах здійснення опромінення здійснюють доти, доки матеріал не одержить дозу, що становить від приблизно 0,1 Мрад до приблизно 500 Мрад, від приблизно 0,5 Мрад до приблизно 200 Мрад, від приблизно 1 Мрад до приблизно 100 Мрад або від приблизно 5 Мрад до приблизно 60 Мрад. У деяких варіантах здійснення застосовують відносно низьку дозу опромінення, що становить, наприклад, менше ніж 60 Мрад.

Ультразвукова обробка

Ультразвукова обробка може зменшувати молекулярну масу і/або кристалічність матеріалів, в тому числі одного або більше з будь-яких матеріалів, описаних в даному документі, включаючи, наприклад, один або більше вуглеводних джерел, в тому числі целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, або крохмальні матеріали. Ультразвукову обробку можна також використовувати для стерилізації матеріалів. Як обговорювалося вище відносно

випромінювання, технологічні параметри, що використовуються для ультразвукової обробки, можна змінювати залежно від різних факторів, наприклад залежно від вмісту лігніну у вихідному матеріалі. Наприклад, для вихідних матеріалів з вищим вмістом лігніну звичайно потрібні великі терміни витримування і/або рівні енергії, що призводить до підвищеної кількості повної енергії, що передається вихідному матеріалу.

В одному способі перший матеріал, який включає целюлозу, що має першу середньочисельну молекулярну масу (M_{N1}), диспергований в середовищі, в тому числі воді, і оброблений ультразвуком і/або іншим способом підданий кавітації, щоб одержати другий матеріал, який включає целюлозу, що має другу середньочисельну молекулярну масу (M_{N2}), яка нижче, ніж перша середньочисельна молекулярна маса. Другий матеріал (або перший і другий матеріал у визначених варіантах здійснення) можна поєднувати з мікроорганізмом (із застосуванням або без застосування ферментативної обробки), який може використовувати другий і/або перший матеріал, щоб здійснювати проміжний або кінцевий продукт.

Оскільки другий матеріал включає целюлозу, що має зменшену молекулярну масу в порівнянні з першим матеріалом, а в деяких випадках також і зменшену кристалічність, другий матеріал, як правило, краще диспергується, набухає і/або розчиняється, наприклад, в розчині, що містить мікроорганізм.

У деяких варіантах здійснення друга середньочисельна молекулярна маса (M_{N2}) становить менше, ніж перша середньочисельна молекулярна маса (M_{N1}) більше ніж на приблизно 10 відсотків, наприклад, більше ніж на приблизно 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 відсотків, 60 відсотків, або навіть більше ніж на приблизно 75 відсотків.

У деяких випадках другий матеріал включає целюлозу, яка має кристалічність (C_2), яка становить менше, ніж кристалічність (C_1) целюлози першого матеріалу. Наприклад, величина C_2 може бути меншою, ніж величина C_1 , більше ніж на приблизно 10 відсотків, наприклад, більше ніж на приблизно 15, 20, 25, 30, 35, 40 або навіть більше ніж на приблизно 50 відсотків. У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (до ультразвукової обробки) становить від приблизно 40 до приблизно 87,5 відсотків, наприклад, від приблизно 50 до приблизно 75 відсотків або від приблизно 60 до приблизно 70 відсотків, і індекс кристалічності після ультразвукової обробки становить від приблизно 10 до приблизно 50 відсотків, наприклад, від приблизно 15 до приблизно 45 відсотків або від приблизно 20 до приблизно 40 відсотків. Однак у визначених варіантах здійснення наприклад, після значної ультразвукової обробки, можна одержати індекс кристалічності, що становить менше ніж 5 відсотків. У деяких варіантах здійснення матеріал після ультразвукової обробки є практично аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочисельна молекулярна маса (до ультразвукової обробки) становить від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад, від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочисельна молекулярна маса після ультразвукової обробки становить 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 значної ультразвукової обробки, можна одержати середньочисельну молекулярну масу, що становить менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окиснення (O_2), який вище, ніж рівень окиснення (O_1) першого матеріалу. Вищий рівень окиснення матеріалу може сприяти можливості його диспергування, набухання і/або розчинення, додатково підвищуючи сприйнятливості матеріалу до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах здійснення, щоб підвищити рівень окиснення другого матеріалу в порівнянні з першим матеріалом, ультразвукову обробку здійснюють в окиснювальному середовищі, одержуючи другий матеріал, який є більшою мірою окисненим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може містити більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноефірних груп або карбоксильних груп, що може збільшити його гідрофільність.

У деяких варіантах здійснення середовище ультразвукової обробки являє собою водне середовище. При необхідності середовище може включати окисник, в тому числі пероксид (наприклад, пероксид водню), диспергатор і/або буфер. Приклади диспергаторів включають іонні диспергатори, наприклад, лаурилсульфат натрію, і неіонні диспергатори, наприклад, поліетиленгліколь.

В інших варіантах здійснення середовище ультразвукової обробки є неводним. Наприклад, ультразвукову обробку можна здійснювати у вуглеводні, включаючи, наприклад, толуол або гептан, простому ефірі, включаючи, наприклад, діетиловий ефір або тетрагідрофуран, або навіть в зрідженому газі, включаючи, наприклад, аргон, ксенон або азот.

Піроліз

Можна використовувати одну або декілька технологічних операцій піролізу для обробки вуглецевмісних матеріалів з широкої різноманітності різних джерел, щоб витягувати корисні речовини з матеріалів та одержувати частково розкладені матеріали, які служать як сировина для подальших технологічних стадій і/або послідовностей операцій. Піроліз можна також

використовувати для стерилізації матеріалу. Умови піролізу можуть розрізнятися залежно від характеристик вихідного матеріалу і/або інших факторів. Наприклад, для вихідних матеріалів з підвищеним вмістом лігніну може бути потрібна підвищена температура, більш тривалий час витримання і/або використання вищих концентрацій кисню в процесі піролізу.

В одному прикладі перший матеріал, який включає целюлозу, що має першу середньочисельну молекулярну масу (M_{N1}), піддають піролізу, наприклад, шляхом нагрівання першого матеріалу в трубчастій печі (в присутності або за відсутності кисню), щоб одержати другий матеріал, який включає целюлозу, що має другу середньочисельну молекулярну масу (M_{N2}), яка нижче, ніж перша середньочисельна молекулярна маса.

Оскільки другий матеріал включає целюлозу, що має зменшену молекулярну масу в порівнянні з першим матеріалом, а в деяких випадках також і зменшену кристалічність, другий матеріал, як правило, краще диспергується, набухає і/або розчиняється, наприклад, в розчині, що містить мікроорганізм.

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

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

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (до піролізу) становить від приблизно 40 до приблизно 87,5 відсотків, наприклад, від приблизно 50 до приблизно 75 відсотків або від приблизно 60 до приблизно 70 відсотків, і індекс кристалічності після піролізу становить від приблизно 10 до приблизно 50 відсотків, наприклад, від приблизно 15 до приблизно 45 відсотків або від приблизно 20 до приблизно 40 відсотків. Однак у визначених варіантах здійснення, наприклад, після значного піролізу, можна одержати індекс кристалічності, що становить менше ніж 5 відсотків. У деяких варіантах здійснення матеріал після піролізу є практично аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочисельна молекулярна маса (до піролізу) становить від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад, від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочисельна молекулярна маса після піролізу становить 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 значного піролізу, можна одержати середньочисельну молекулярну масу, що становить менше ніж приблизно 10000 або навіть менше ніж приблизно 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окиснення (O_2), який є вищим, ніж рівень окиснення (O_1) першого матеріалу. Вищий рівень окиснення матеріалу може сприяти можливості його диспергування, набухання і/або розчинення, додатково підвищуючи сприйнятливості матеріалу до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах здійснення, щоб підвищити рівень окиснення другого матеріалу в порівнянні з першим матеріалом, піроліз здійснюють в окиснювальному середовищі, одержуючи другий матеріал, який є окисненим більшою мірою, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може містити більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноефірних груп або карбоксильних груп, ніж перший матеріал, в результаті чого збільшується гідрофільність матеріалу.

У деяких варіантах здійснення піроліз матеріалів є безперервним. В інших варіантах здійснення матеріал піддають піролізу протягом заданого періоду часу і потім залишають охолоджуватися протягом другого заданого періоду часу, перш ніж знов піддати його піролізу.

Окиснення

Один або більше способів окиснювальної обробки можна використовувати для обробки вуглецевмісних матеріалів з широкої різноманітності різних джерел, щоб витягувати корисні речовини з матеріалів та одержувати частково розкладені і/або змінені матеріали, які служать як сировина для подальших технологічних стадій і/або послідовностей операцій. Умови окиснення можна змінювати, наприклад, залежно від вмісту лігніну у вихідному матеріалі,

причому вищий ступінь окиснення, як правило, є бажаним для вищого вмісту лігніну у вихідних матеріалах.

В одному способі перший матеріал, який включає целюлозу, що має першу середньочисельну молекулярну масу (M_{N1}) і має перший вміст кисню (O_1), окиснюють, наприклад, нагріванням перший матеріал в потоку повітря або збагаченого киснем повітря, щоб одержати другий матеріал, який включає целюлозу, що має другу середньочисельну молекулярну масу (M_{N2}), і має другий вміст кисню (O_2), який перевищує перший вміст кисню (O_1).

Друга середньочисельна молекулярна маса другого матеріалу, як правило, становить менше, ніж перша середньочисельна молекулярна маса першого матеріалу. Наприклад, молекулярну масу можна зменшувати такою самою мірою, як обговорювалося вище відносно до інших видів фізичної обробки. Кристалічність другого матеріалу можна також зменшувати такою самою мірою, як обговорювалося вище відносно до інших видів фізичної обробки.

У деяких варіантах здійснення другий вміст кисню становить щонайменше на приблизно п'ять відсотків вище, ніж перший вміст кисню, наприклад на 7,5 відсотків вище, на 10,0 відсотків вище, на 12,5 відсотків вище, на 15,0 відсотків вище або на 17,5 відсотків вище. У деяких переважних варіантах здійснення другий вміст кисню становить щонайменше на приблизно 20,0 відсотків вище, ніж перший вміст кисню першого матеріалу. Вміст кисню вимірюють елементним аналізом шляхом піролізу зразка в печі, яка працює при 1300 °C або вищій температурі. Прийнятним пристроєм для елементного аналізу є аналізатор LECO CHNS-932 з пічкою VTF-900 для високотемпературного піролізу.

Як правило, окиснення матеріалу відбувається в окиснювальному середовищі. Наприклад, окиснення можна здійснювати або йому можна сприяти шляхом піролізу в окиснювальному середовищі, в тому числі в атмосфері повітря або збагаченого повітрям аргону. Щоб сприяти окисненню, можна додавати різні хімічні реагенти, в тому числі окисники, кислоти або основи до матеріалу до або під час окиснення. Наприклад, пероксид (наприклад, бензоїлпероксид) можна додавати до окиснення.

У деяких окиснювальних способах зменшення стійкості вихідного матеріалу біомаси використовують хімічні реакції типу реакції Фентона (Fenton). Такі способи описані, наприклад, в патентній заявці США № 12/639289, повний опис якої включений в даний документ за допомогою посилання.

Зразкові окисники включають пероксиди, в тому числі пероксид водню і бензоїлпероксид, персульфати, в тому числі персульфат амонію, активовані форми кисню, в тому числі озон, перманганати, в тому числі перманганат калію, перхлорати, в тому числі перхлорат натрію, і гіпохлорити, в тому числі гіпохлорит натрію (відбілювач для домашнього господарства).

У деяких ситуаціях в процесі контакту величину pH підтримують на рівні або нижче ніж приблизно 5,5, в тому числі в інтервалі від 1 до 5, від 2 до 5, від 2,5 до 5 або від приблизно 3 до 5.

Умови окиснення можуть також включати період контакту, що становить від 2 до 12 годин, наприклад, від 4 до 10 годин або від 5 до 8 годин. У деяких випадках температуру підтримують на рівні або нижче ніж 300 °C, наприклад, на рівні або нижче 250, 200, 150, 100 або 50 °C. У деяких випадках температура залишається практично рівній температурі навколишнього середовища, наприклад на рівні або приблизно 20-25 °C.

У деяких варіантах здійснення один або більше окисників використовують у вигляді газу, в тому числі шляхом утворення озону на місці використання при опроміненні матеріалу через повітря пучком частинок, в тому числі електронів.

У деяких варіантах здійснення суміш додатково включає один або більше гідрокінонів, в тому числі 2,5-диметоксигідрокінон (DMHQ) і/або один або більше бензохінонів, в тому числі 2,5-диметокси-1,4-бензохінон (DMBQ), які можуть сприяти в реакції перенесення електронів.

У деяких варіантах здійснення один або більше окисників електрохімічно одержують на місці застосування. Наприклад, пероксид водню і/або озон можна електрохімічно виготовляти в контакті або в реакційній посудині.

Інші способи солюбілізації, зменшення стійкості або функціоналізації

Будь-який із способів даного параграфу можна використовувати індивідуально без яких-небудь способів, описаних в даному документі, або в поєднанні з будь-яким із способів, описаних в даному документі (в будь-якому порядку): паровий вибух, хімічна обробка (наприклад, кислотна обробка (включаючи кислотну обробку концентрованими і розбавленими мінеральними кислотами, в тому числі сірчана кислота, соляна кислота, і органічними кислотами, в тому числі трифтороцтова кислота) і/або лужна обробка (наприклад, обробка вапном або гідроксидом натрію)), ультрафіолетове опромінення, обробка методом черв'ячної

екструзії (див., наприклад, патентну заявку США № 61/115398, подану 17 листопада, 2008 р.), обробка розчинниками (наприклад, обробка іонними рідинами) і кріопомел (див., наприклад, патентну заявку США № 12/502629).

Одержання палива, кислот, складних ефірів і/або інших продуктів

Після виконання з біомасою однієї або більше стадії обробки, описаних вище, складні вуглеводи, які містяться в целюлозній і геміцелюлозній фракціях, можна переробляти в придатні для ферментації цукри, використовуючи спосіб оцукрювання, який обговорюється вище.

Після перевезення одержаного розчину цукру на виробниче підприємство цукру можна перетворювати в різноманітні продукти, в тому числі спирти, наприклад етанол, або органічні кислоти. Одержаний продукт залежить від мікроорганізмів, що використовуються, і умов, в яких відбувається біообробка. Ці стадії можна здійснювати, наприклад, використовуючи існуюче обладнання заводу з виробництва етанолу на основі кукурудзи.

Способи та обладнання для перемішування, які обговорюються в даному документі, можна також використовувати в процесі біообробки, якщо це бажано. Як перевага, перемішування системи, описаної в даному документі, не прикладає великого зусилля зсуву до рідини і не призводить до істотного підвищення температури рідини. У результаті мікроорганізми, що використовуються в біообробці, підтримуються в життєздатному стані під час всього процесу. Перемішування може підвищувати швидкість реакції і збільшувати ефективність способу.

Як правило, в ферментації використовують різні мікроорганізми. Розчин цукру, одержаний оцукрюванням лігноцелюлозних матеріалів, звичайно містить ксилозу, а також глюкозу. Може виявитися бажаним відділяти ксилозу, наприклад, методом хроматографії, тому що мікроорганізми (наприклад, дріжджі), що звичайно використовуються, не впливають на ксилозу. Ксилозу можна збирати і використовувати у виробництві інших продуктів, наприклад кормів для тварин і замітника цукру під назвою "ксиліт". Ксилозу можна відділяти до або після доставки розчину цукру на виробниче підприємство, де буде відбуватися ферментація. Мікроорганізм може являти собою мікроорганізм, що зустрічається в природі, або генетично модифікований мікроорганізм, наприклад, будь-який з мікроорганізмів, що обговорюються в розділі "Матеріали" даного документа.

Оптимальне значення рН для дріжджів становить приблизно від 4 до 5, в той час як оптимальне значення рН для бактерій *Zygomonas* становить приблизно від 5 до 6. Типова тривалість ферментації становить приблизно від 24 до 96 годин при температурі в інтервалі від 26 °C до 40 °C, однак для термофільних мікроорганізмів переважні вищі температури.

Карбоксильні групи звичайно знижують значення рН розчину для ферментації, прагнучи до інгібування ферментації за участі деяких мікроорганізмів, включаючи *Pichia stipitis*. Відповідно, в деяких випадках бажане додавання основи і/або буфера до або під час ферментації, щоб підвищувати значення рН розчину. Наприклад, можна додавати гідроксид натрію або вапно в ферментаційне середовище для збільшення значення рН середовища до інтервалу, який є оптимальним для використовованого мікроорганізму.

Ферментацію звичайно здійснюють у водному поживному середовищі, яке може містити джерело азоту або джерело іншої поживної речовини, наприклад сечовини, а також вітаміни і мікроелементи і метали. Як правило, переважно, щоб поживне середовище було стерильним або щонайменше несло низьке мікробне навантаження, наприклад низьку кількість бактерій. Стерилізацію поживного середовища можна здійснювати будь-яким бажаним способом. Однак в переважних варіантах здійснення стерилізацію здійснюють опроміненням поживного середовища або окремих компонентів поживного середовища перед перемішуванням. Дозу опромінення звичайно встановлюють на мінімальному можливому рівні, який все ж забезпечує одержання належних результатів, щоб звести до мінімуму споживання енергії і понесені в результаті витрати. Наприклад, в багатьох випадках саме поживне середовище або компоненти поживного середовища можна обробляти дозою опромінення, що становить менше ніж 5 Мрад, в тому числі менше ніж 4, 3, 2 або 1 Мрад. У визначених випадках поживне середовище обробляють дозою, що становить приблизно від 1 до 3 Мрад.

У деяких варіантах здійснення процес ферментації можна переривати повністю або частково до повного перетворення низькомолекулярного цукру в етанол. Проміжні продукти ферментації включають висококонцентрований цукор і вуглеводи. Ці проміжні продукти ферментації можна використовувати у виробництві продуктів для живлення людини або тварин. Як доповнення або альтернатива, проміжні продукти ферментації можна подрібнювати до дрібнодисперсних частинок, використовуючи лабораторний млин з неіржавіючої сталі та одержуючи матеріал, що нагадує борошно.

Можна використовувати мобільні ферментери, як описано у тимчасовій патентній заявці США № 60/832735 і в опублікованій в наш час міжнародній патентній заявці № WO 2008/011598.

Аналогічним чином, обладнання для оцукрювання може бути мобільним. Крім того, оцукрювання і/або ферментацію можна здійснювати частково або повністю в процесі перевезення.

Подальша обробка

Після ферментації одержані текучі середовища можна дистилювати, використовуючи, наприклад, "бражну колону", щоб відділити етанол та інші спирти від води, що складає основну масу, і залишкової твердої фази. Пара, що виходить з колони, може містити, наприклад, 35 мас. % етанолу і може надходити до ректифікаційної колони. Майже азеотропну суміш (92,5 %) етанолу і води з ректифікаційної колони можна очищати та одержувати чистий (99,5 %) етанол, використовуючи парові молекулярні сита. Донні осадки з бражної колони можна спрямовувати на першу стадію тристадійного випарника. Дефлегматор ректифікаційної колони може забезпечувати тепло для цієї першої стадії. Після першої стадії тверду фазу можна відділяти за допомогою центрифуги і сушити в роторній сушарці. Частину (25 %) текучого середовища, що виходить з центрифуги, можна повертати на ферментацію, а залишок спрямовувати на другу і третю стадію випарника. Велику частину конденсату з випарника можна повертати в процес у вигляді достатньо чистого конденсату, а невелику частину відділяти для обробки стічної води, щоб запобігти утворенню низькокиплячих сполук.

Проміжні і кінцеві продукти

Способи, описані в даному документі, можна використовувати для виробництва одного або більше проміжних або кінцевих продуктів, включаючи енергію, паливо, харчові продукти і матеріали. Конкретні приклади продуктів включають, але не обмежуються цим, водень, спирти (наприклад, одноатомні спирти або двоатомні спирти, в тому числі етанол, н-пропанол або н-бутанол), гідратовані або водні спирти, наприклад, що містять більше ніж 10 %, 20 %, 30 % або навіть більше ніж 40 % води, ксиліт, цукор, біодизельне паливо, органічні кислоти (наприклад, оцтова кислота і/або молочна кислота), вуглеводні, супутні продукти (наприклад, білки, в тому числі целюлітичні білки (ферменти) або генетично однорідні білки) і суміші будь-яких даних продуктів в будь-яких поєднаннях або відносних концентраціях, і необов'язково в поєднанні з будь-якими домішками, включаючи, наприклад, паливні домішки. Інші приклади включають карбонові кислоти, в тому числі оцтову кислоту або масляну кислоту, солі карбонових кислот, суміші карбонових кислот і солей карбонових кислот, складні ефіри карбонових кислот (наприклад, метилові, етилові та н-пропілові складні ефіри), кетон (наприклад, ацетон), альдегіди (наприклад, ацетальдегід), α,β -ненасичені кислоти, в тому числі акрилову кислоту, і олефіни, в тому числі етилен. Інші спирти і похідні спиртів включають пропанол, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, 1,3-пропандіол, метилові або етилові прості ефіри даних спиртів. Інші продукти включають метилакрилат, метилметакрилат, молочну кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, бурштинову кислоту, 3-гідроксипропіонову кислоту, солі будь-яких даних кислот і суміші будь-яких кислот і відповідних солей.

Інші проміжні і кінцеві продукти, включаючи продукти харчування і фармацевтичні вироби, описані в патентній заявці США № 12/417900, повний опис якої включений за допомогою посилання в даний документ.

Приклад

Різаний паперовий вихідний матеріал готували таким чином:

Партію, що містить 1500 фунтів (681 кг) не вживаних напівгалонових (1,89 л) упаковок для соку, виготовлених з білого крафт-картону з багатошаровим покриттям без друку, який має об'ємну густину 20 фунтів на куб. фут (320 кг/м³), одержували від фірми International Paper. Кожну упаковку складали в плоский стан і потім спрямовували в подрібнювач Flinch Baugh потужністю 3 л. с (2,24 кВт) зі швидкістю, що становить приблизно від 15 до 20 фунтів в годину (1,89-2,52 г/с). Подрібнювач був обладнаний двома 12-дюймовими (30,48 см) обертовими лезами, двома нерухомими лезами і 0,30-дюймовим (7,62 мм) ситом на виході. Відстань між обертовими і нерухомими лезами, встановлювали на рівні 0,10 дюйма (2,54 мм). Продукт, що виходить з подрібнювача, нагадував конфетті і мав ширину від 0,1 дюйма до 0,5 дюйма (2,54-12,7 мм), довжину від 0,25 дюйма до 1 дюйма (6,35-25,4 мм) і товщину, яка дорівнює товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма або 1,9 мм).

Матеріал, що нагадує конфетті, надходив в різак Munson моделі SC30 з дисковими лезами. Модель SC30 містить чотири обертові леза, чотири нерухомі леза і сито на виході, що має 1/8-дюймові (3,18 мм) отвори. Відстань між обертовими і нерухомими лезами, встановлювали приблизно на рівні 0,020 дюйма (0,5 мм). Різак з дисковими лезами розрізав частинки, що нагадують конфетті, в поперечному лезам напрямку, розділяючи частинки та утворюючи волокнистий матеріал зі швидкістю, що становила приблизно один фунт в годину (0,126 г/с). Волокнистий матеріал мав питому поверхню за методом BET 0,9748 м²/г +/-0,0167 м²/г,

пористість 89,0437 % і об'ємну густину (при абсолютному тиску 0,53 фунта на кв. дюйм або 3,71 кПа) 0,1260 г/мл. Середня довжина волокон становила 1,141 мм, і середня ширина волокон становила 0,027 мм, даючи середнє співвідношення L/D=42:1.

Для оцукрювання паперового вихідного матеріалу в посудину додавали перші 7 л води. У процесі оцукрювання температуру води підтримували на рівні 50 °C і значення pH підтримували на рівні 5. Вихідний матеріал додавали у воду порціями, як показано у наведеній нижче таблиці. Після додавання кожної порції перемішування здійснювали до диспергування вихідного матеріалу, після чого додавали суміш двох ферментів, також згідно з наведеною нижче таблицею. (Фермент 1 являв собою комплексний фермент Accellerase® 1500. Фермент 2 являв собою фермент целобіазу Novozyme™ 188.) Після кожного додавання перемішування здійснювали спочатку зі швидкістю 10000 об./хв., після диспергування вихідного матеріалу потім швидкість змішувача знижували до 4000 об./хв. Використовували струминний змішувач IKA Werks T-50 з пристроєм для струминного перемішування 50K-G-45.

Вихідний матеріал додавали порціями, тому що було необхідне щонайменше часткове оцукрювання вихідного матеріалу перед додаванням наступної порції; в іншому випадку перемішування суміші було б складним. Згідно із спостереженнями, була потрібна менша кількість ферменту для одержання даного рівня глюкози, ніж було потрібно в попередніх експериментах із струшуванням колби. Ніякого забруднення небажаними мікроорганізмами, в тому числі пліснявою, не спостерігали протягом перших 300 годин. Приблизно через 300 годин схожий на плісняву організм спостерігали на стінках резервуара, де концентрація цукру була мінімальною, але не в самому резервуарі.

Таблиця

Час (год.)	Вміст глюкози (виміряний, г/л)	Вміст глюкози (виміряний, г/л)	Фермент 1 (мл)	Фермент 2 (мл)	Маса паперового вихідного матеріалу (г)
0	0.548	54.8	100	10	400
7	0.641	64.1	100	10	400
25	0.779	77.9	100	10	300
29	0.8	80	0	0	0
50	1.11	111	100	10	300
55	1.25	125	0	0	0
75	1.39	139	200	20	1600*
80	1.71	171	0	0	0
82	1.88	188	0	0	0
106	2.03	203	0	0	0
130	2.32	232	0	0	0
150	2.75	275	0	0	0

*Додавання 1600 г здійснювали протягом декількох годин

Інші варіанти здійснення

Описаний ряд варіантів здійснення даного винаходу. Проте, буде зрозуміло, що можна здійснити різні модифікації без відхилення від суті та виходу за межі обсягу даного винаходу.

Наприклад, струминні змішувачі, описані в даному документі, можна використовувати в будь-якому бажаному поєднанні і/або в поєднанні зі змішувачами інших типів.

Можна встановлювати струминний змішувач (струминні змішувачі) в будь-якому бажаному положенні в резервуарі. Що стосується встановлених на валу струминних змішувачів, цей вал може бути колінеарним з центральною віссю резервуара або може бути зміщений з цього положення. Наприклад, при необхідності резервуар можна обладнати встановленим в центральному положенні змішувачем іншого типу, наприклад морським лопатевим колесом або колесом з прямими лопатями типу Раштона (Rushton), і струминний змішувач можна встановити в іншу ділянку резервуара, як зі зміщенням від центральної осі, так і на центральній осі. В останньому випадку змішувач може виступати з верхньої частини резервуара, в той час як інший виступає вниз з підлоги резервуара. У будь-якій із систем для струминного перемішування, описаних в даному документі, рух текучого середовища (рідини і/або газу) через струминний змішувач може бути безперервним або імпульсним або таким, що поєднує періоди безперервного руху з інтервалами імпульсного руху. Коли потік є імпульсним, ці чергування імпульсів можуть бути регулярними або нерегулярними. В останньому випадку мотор, який приводить в рух текуче середовище, можна запрограмувати, наприклад, таким

чином, щоб створювати імпульсний потік з інтервалами і запобігати "застиганню" перемішування. Частота імпульсного потоку може становити, наприклад, від приблизно 0,5 Гц до приблизно 10 Гц, наприклад, приблизно 0,5 Гц, 0,75 Гц, 1,0 Гц, 2,0 Гц, 5 Гц або 10 Гц. Імпульсний потік можна створювати включенням і вимкненням мотора і/або установкою козирка, що відводить потік, який перериває рух текучого середовища.

Хоча в даному документі були вказані резервуари, струминне перемішування можна використовувати для будь-якого типу посудини або контейнера, включаючи відстійники, ставки, водосховища тощо. Якщо контейнер, в якому відбувається перемішування, являє собою підземну структуру, в тому числі відстійник, він може бути облицьований. Контейнер може бути закритим, наприклад, якщо він знаходиться поза приміщенням, або незакритим.

Хоча в даному документі була описана біомаса як вихідний матеріал, можна використовувати інші вихідні матеріали та суміші вихідних матеріалів на основі біомаси з іншими вихідними матеріалами. Наприклад, в деяких варіантах здійснення можна використовувати суміші вихідних матеріалів на основі біомаси з вуглецьвмісними вихідними матеріалами, в тому числі тими, які описані у тимчасовій патентній заявці США № 61/226,877, поданій 20 липня 2009 р., повний опис якої включений в даний документ за допомогою посилання.

Відповідно, інші варіанти здійснення знаходяться в межах наступної формули винаходу.

Посилальні позиції

130 конвеєр

132, 134 вихідний матеріал

136 резервуар

138 рідке середовище

140 засипна лійка

142 дозуючий пристрій засипної лійки

144 струминний змішувач

146, 150 мотор

148 вимірювач обертаючого моменту

200 змішувач

202 мотор

204 привідний вал

206 перемішувачий елемент

208 кожух

210 лопатеве колесо

212 верхній край кожуха

214 край рідини, що виходить

216, 218 ділянки, що розширюються

600 змішувач

602 вхідний канал

603 первинний наконечник

604 всмоктувальний отвір

606 всмоктувальна камера

608 вторинний наконечник

618 система

620 насос

622 всмоктувальний наконечник

624 первинний наконечник

626 відкритий кінець ежекторної труби

628 ежекторна труба

630 кінець ежекторної труби

700 наконечник

702 вхідний отвір

704 первинний наконечник

706 відкритий кінець розсіювача

708 розсіювач

710 протилежний відкритий кінець розсіювача

800 змішувач

802 форсунки

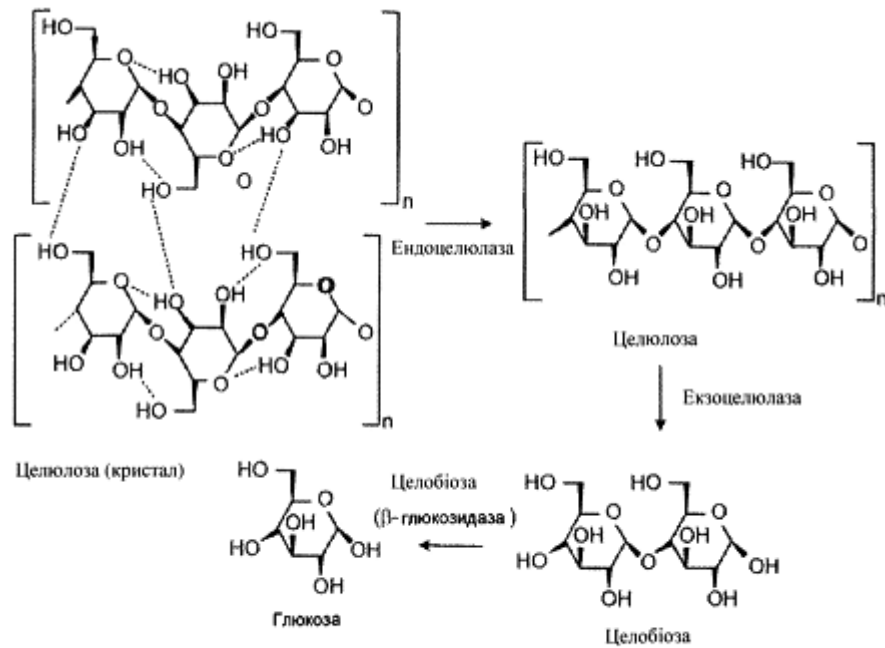
804 центральна втулка

806, 812 трубопровід

	810 вихідний отвір
	900 система
	902 рідинна лінія
5	904 внутрішні наконечники
	906 зона перемішування
	908 друга рідинна лінія
	910 зовнішні наконечники
	1000 наконечник
10	1002 рідинна лінія
	1004 внутрішній наконечник
	1008 друга рідинна лінія
	1010 зовнішні наконечники
	1011, 1102, 1202 подовжений елемент
15	1104, 1204 резервуар
	1106 наконечники
	1207, 1209 бокова стінка резервуара
	1206, 1302, 1304 наконечники
	1306 всмоктувальний отвір
20	1402 клапан
	1404 насос
	1406 рідинна лінія
	1408 наконечники
	1410 вторинний насос
25	1412 вертикальна труба
	1414 вихід труби
	1602, 1604 змішувачі
	1606 отвір резервуара
	1608 система керування
30	1701 опорні ручки
	1702 перемішуючі елементи
	1703 центральна встановлювальна втулка
	1704 перший край перемішуючих елементів
	1706 другий край перемішуючих елементів
35	1800 донна скребачка
	1802 центральний подовжений елемент
	1804 бокові стінки
	1806 нижня стінка
	1900 подовжений елемент
40	1902 мотор
	1904 вал
	1906 лопатеве колесо насоса
	1908 отвори форсунок
	1910 отвори на резервуарі
45	2000 резервуар
	2002 довгасті ручки
	2004 нахилені вниз частини
	2006 нахилені назовні і всередину частини
	2008 вертикально виступаючі частини
50	2100 система
	2102 живильний шланг
	2104 вхідний отвір
	2106 резервуар
	2108 буйки
55	2110 шарнірні з'єднання
	2112 гнучкі шланги
	2114 роздільні трійникові з'єднання

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб оцукрювання біомаси, який включає: оцукрювання целюлозної або лігноцелюлозної біомаси як вихідного матеріалу за допомогою змішувача, який створює тороїдальний потік в посудині, в яку вміщують біомасу як вихідний матеріал з водним текучим середовищем і оцукрювальним агентом.
2. Спосіб перетворення низькомолекулярного цукру, який включає: перетворення низькомолекулярного цукру, одержаного за допомогою способу за п. 1, в продукт шляхом перемішування низькомолекулярного цукру з ферментаційним мікроорганізмом у водному текучому середовищі за допомогою струминного змішувача.
3. Спосіб за п. 2, в якому ферментаційний мікроорганізм включає дріжджі.
4. Спосіб за п. 2 або п. 3, в якому струминний змішувач включає струминно-поточковий змішувач, і в якому перетворення включає перемішування вихідного матеріалу за допомогою струминно-поточкового змішувача.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 2-4, в якому струминний змішувач включає змішувач струминно-аераційного типу, який має подавальний наконечник, і в якому оцукрювання вихідного матеріалу включає подачу струменя через подавальний наконечник.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 2-5, в якому струминний змішувач включає струминний змішувач зі всмоктувальною камерою.
7. Пристрій для оцукрювання вихідного матеріалу, який містить: резервуар, пристрій, що подає целюлозну або лігноцелюлозну біомасу як вихідний матеріал, призначений для подачі целюлозної або лігноцелюлозної біомаси як вихідного матеріалу у резервуар, і пристрій, що подає оцукрювальний агент, призначений для подачі кількості оцукрювального агента у резервуар, і струминний змішувач, що має наконечник, розташований в резервуарі і призначений для перемішування біомаси, що надходить, як вихідного матеріалу і оцукрювального агента.
8. Пристрій за п. 7, в якому струминний змішувач додатково включає мотор, причому пристрій додатково включає вимірювач обертового моменту, який вимірює обертовий момент мотора в процесі перемішування, і/або амперметр, який вимірює ампераж мотора при повному навантаженні.
9. Пристрій за п. 7 або п. 8, який додатково включає регулятор, який регулює роботу пристрою, що подає вихідний матеріал, і/або пристрою, що подає оцукрювальний агент, на основі сигналу, що надходить від вимірювача обертового моменту.
10. Пристрій за будь-яким з пп. 7-9, в якому струминний змішувач включає мотор, причому пристрій додатково включає частотно-регульований електропривод, призначений для регулювання швидкості мотора.
11. Пристрій за будь-яким з пп. 7-10, в якому резервуар має дно з куполоподібною поверхнею.
12. Спосіб одержання продукту ферментації, який включає: оцукрювання целюлозної або лігноцелюлозної біомаси як вихідного матеріалу в посудині за допомогою способу за п. 1 з одержанням оцукреної суміші; інокуляцію оцукреної суміші в посудині ферментаційним мікроорганізмом; і витримання інокульованої оцукреної суміші для ферментації в посудині.
13. Спосіб за п. 12, який додатково включає в процесі ферментації перенесення вмісту посудини у посудину для транспортування і забезпечення продовження ферментації в посудині для транспортування.
14. Спосіб за п. 12 або п. 13, який додатково включає перемішування вмісту посудини за допомогою струминного змішувача в процесі оцукрювання і ферментації.
15. Спосіб за будь-яким з пп. 12-14, який додатково включає вимірювання вмісту кисню і етанолу і/або вмісту цукру в суміші в процесі ферментації.



Фіг. 1



Фіг. 2

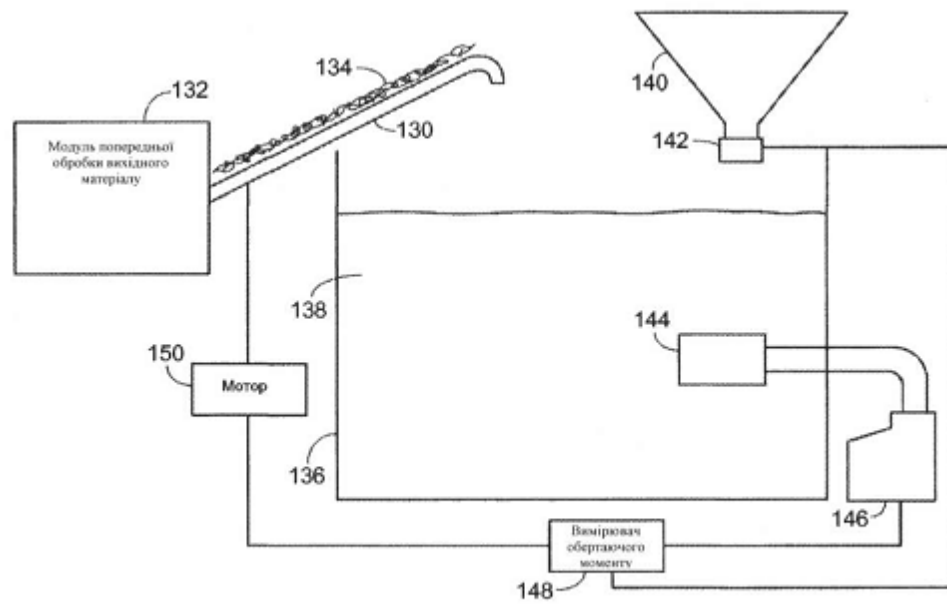


Fig. 2A

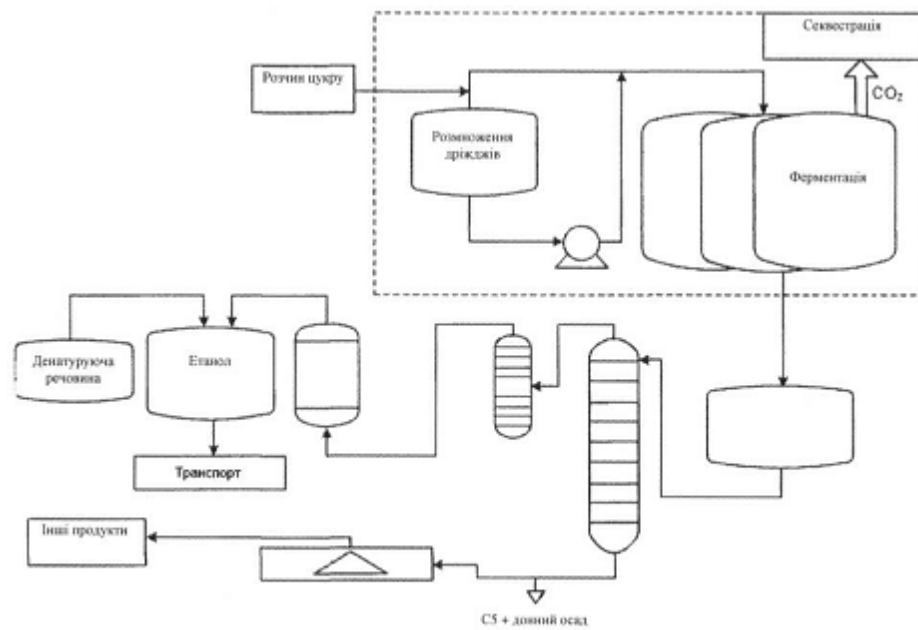


Fig. 3

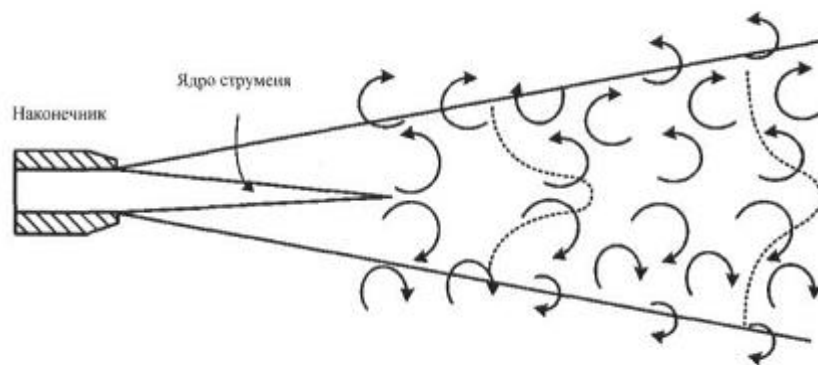


Fig. 4

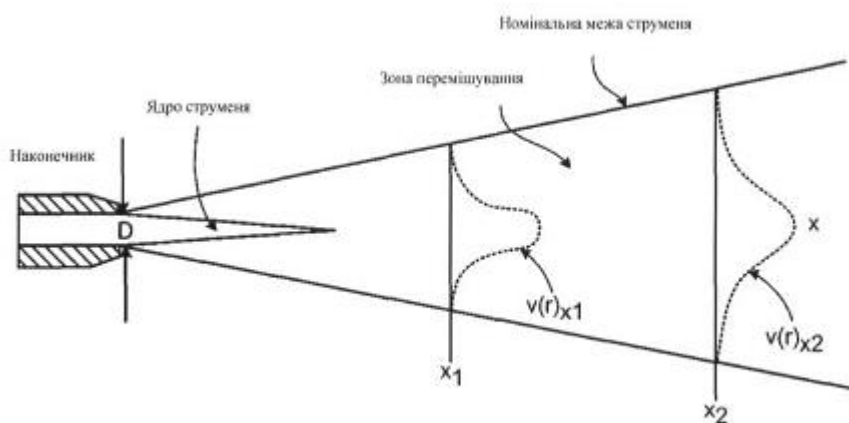


Fig. 4A

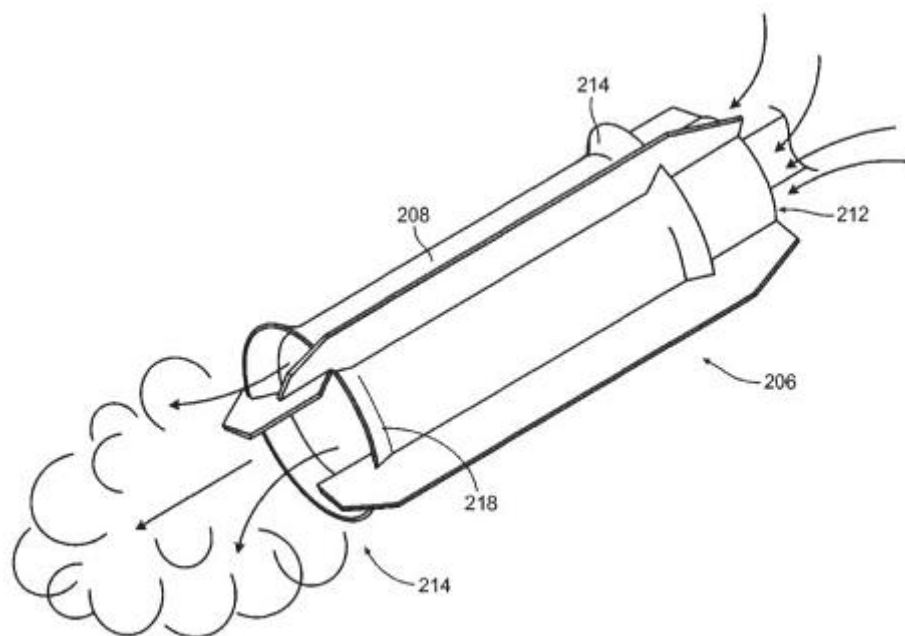


Fig. 5

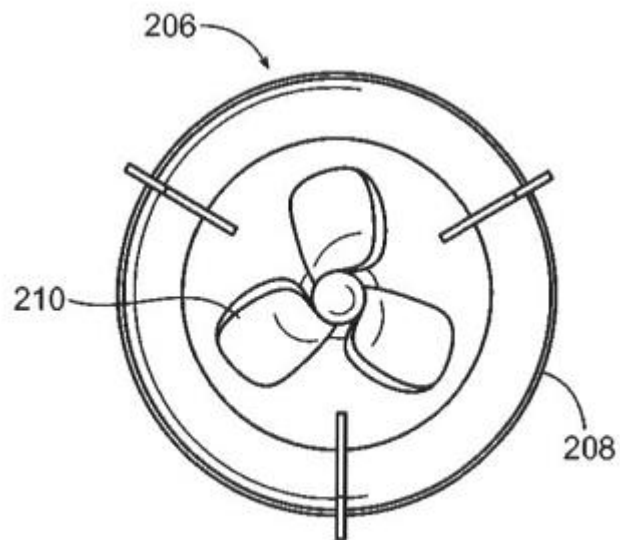


Fig. 5A

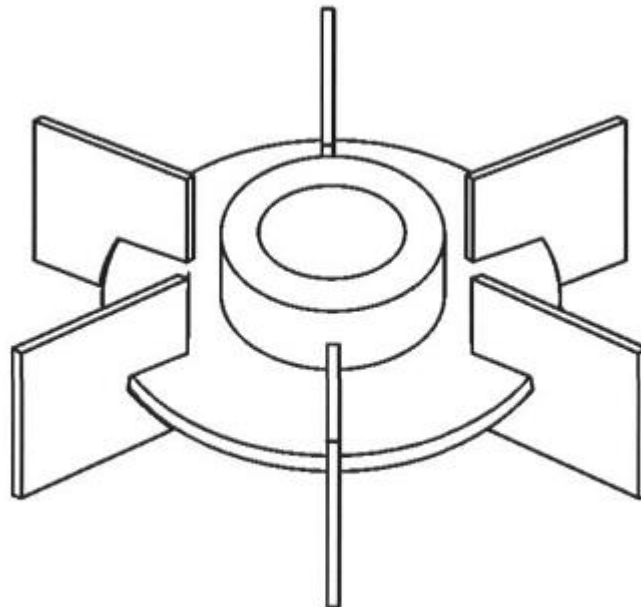


Fig. 5B

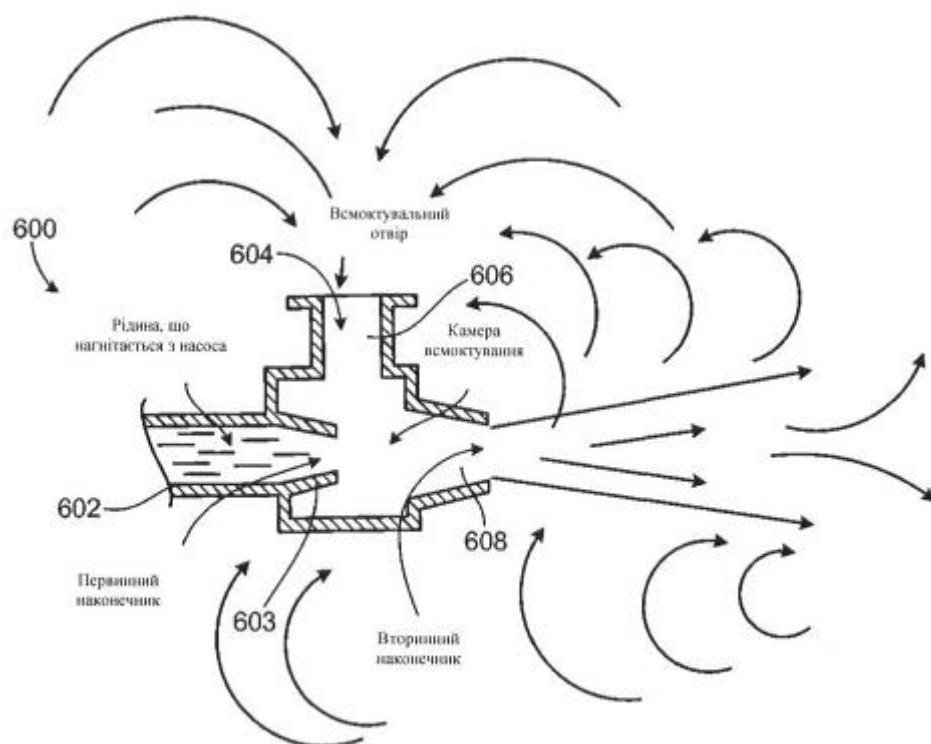


Fig. 6

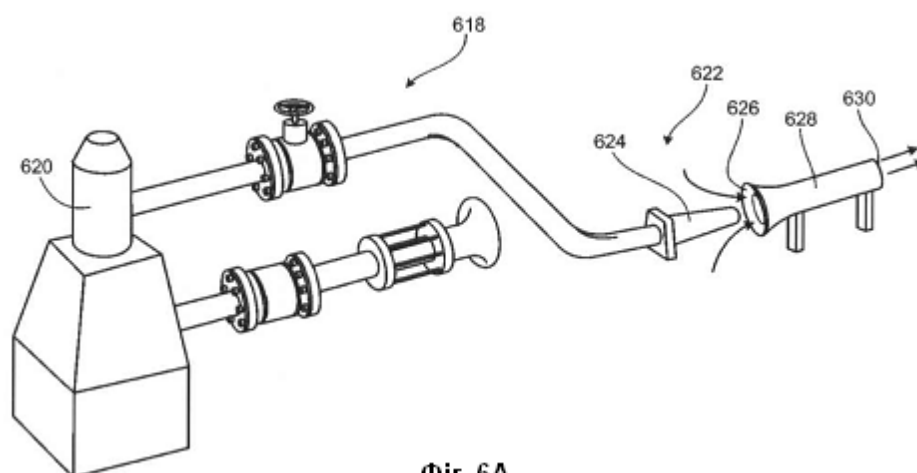


Fig. 6A

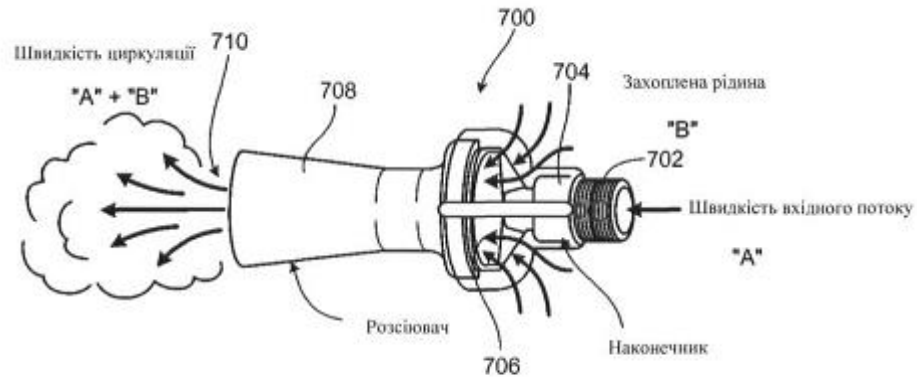


Fig. 7

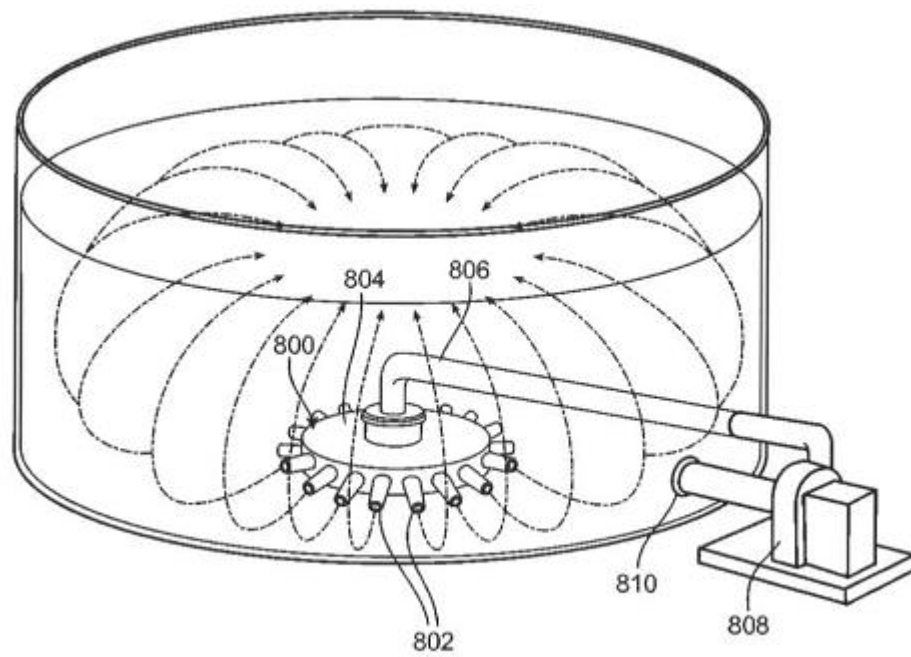


Fig. 8

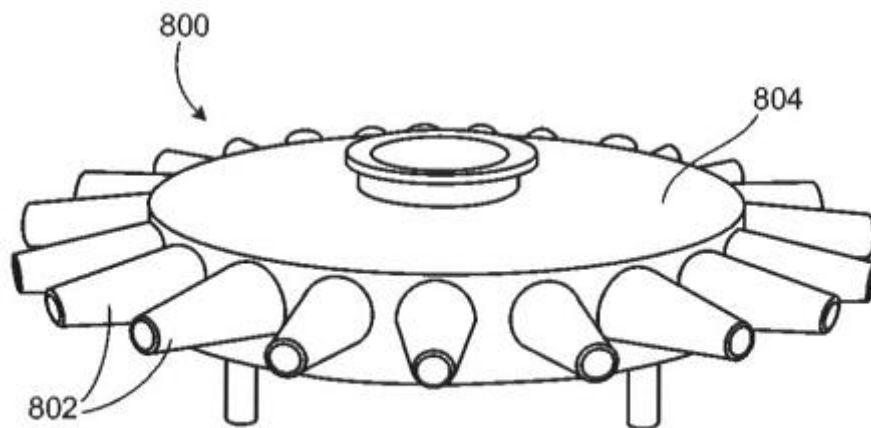


Fig. 8A

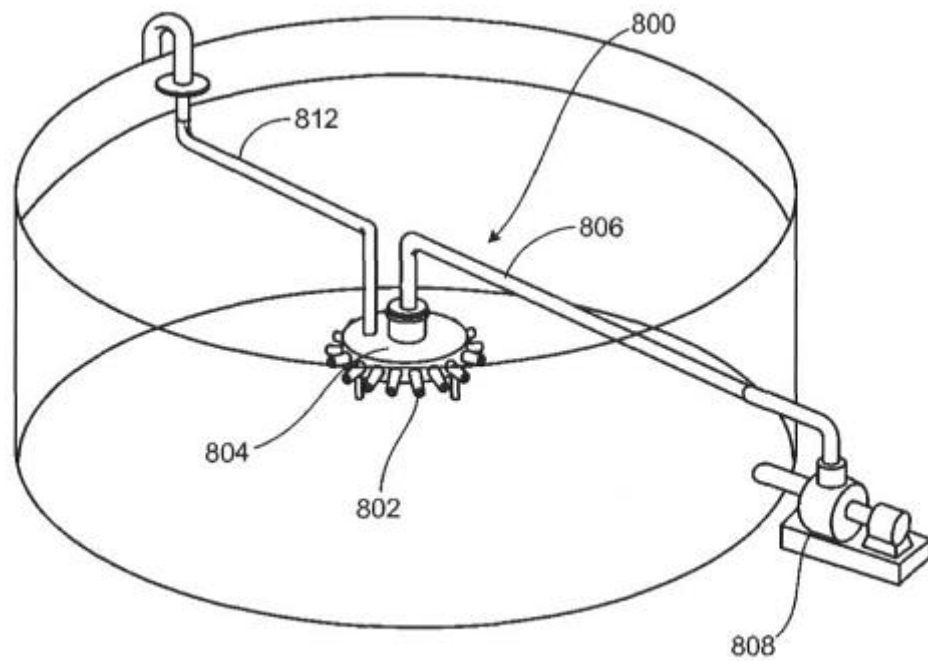


Fig. 8B

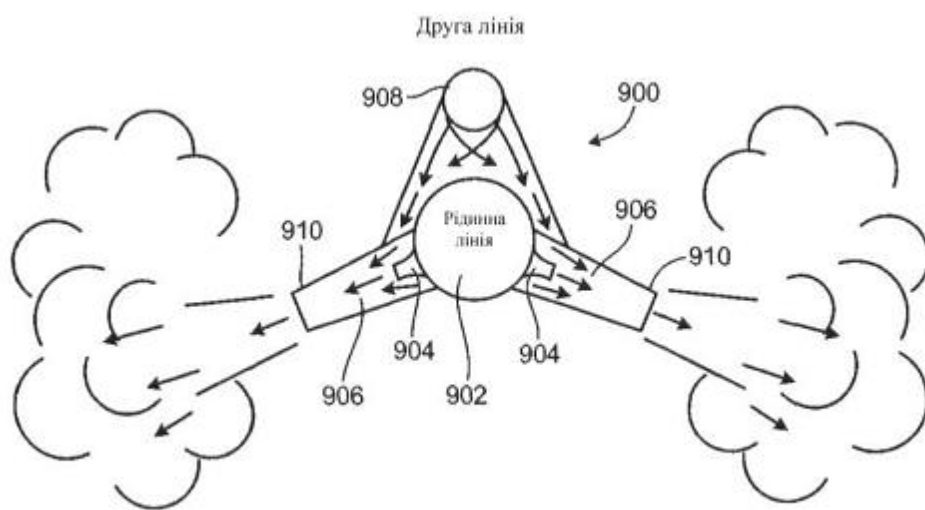


Fig. 9

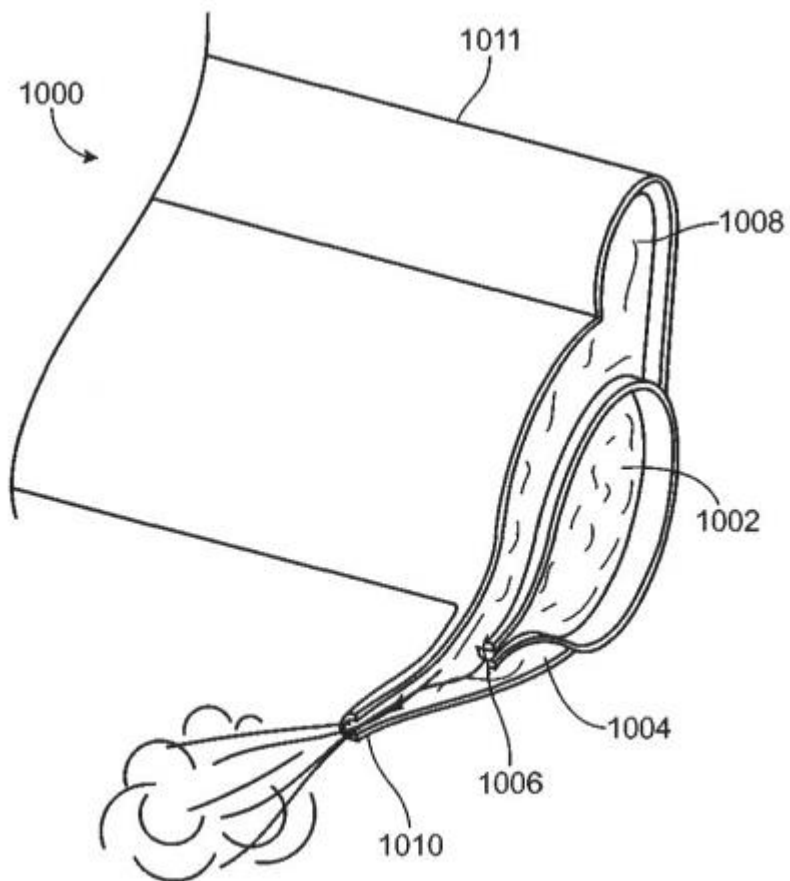


Fig. 10

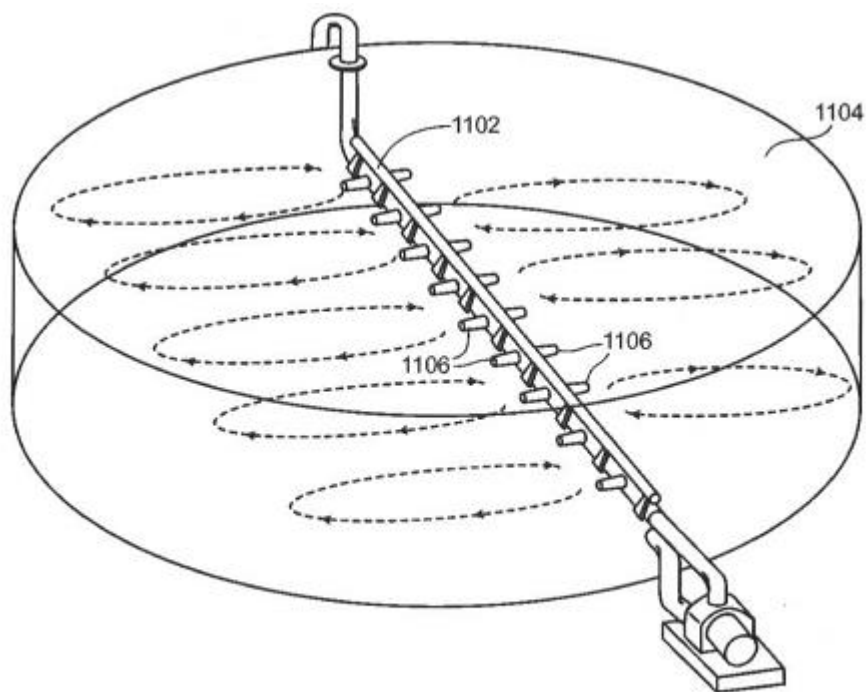


Fig. 11

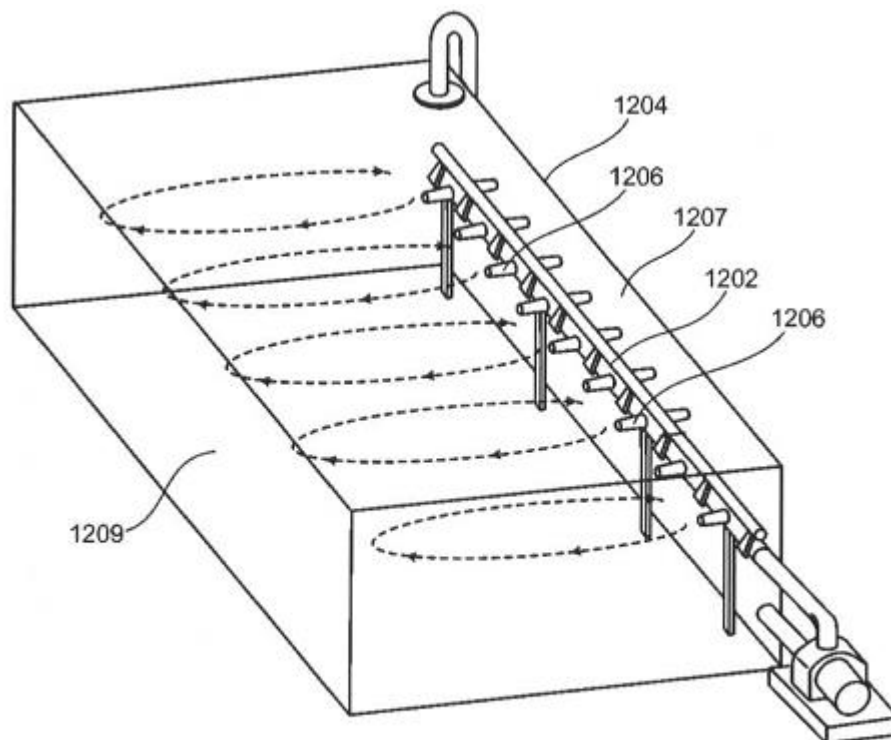


Fig. 12

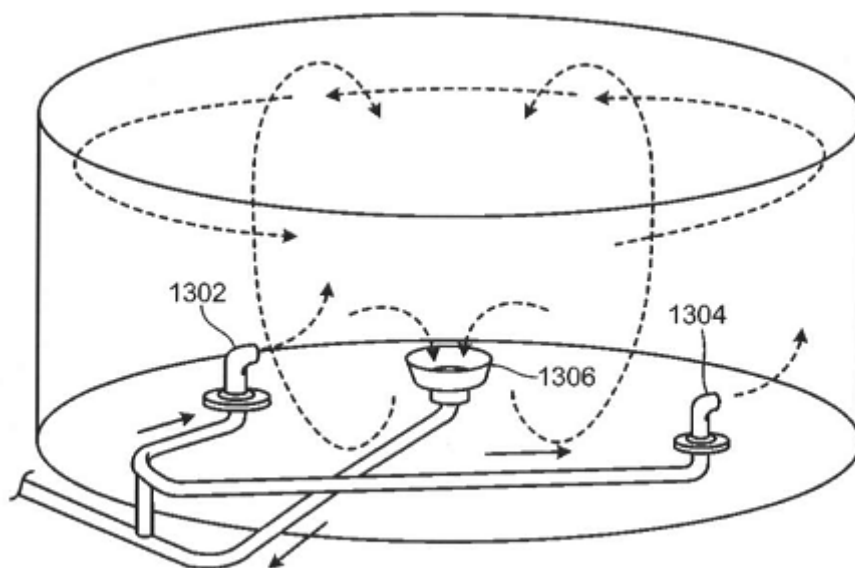


Fig. 13

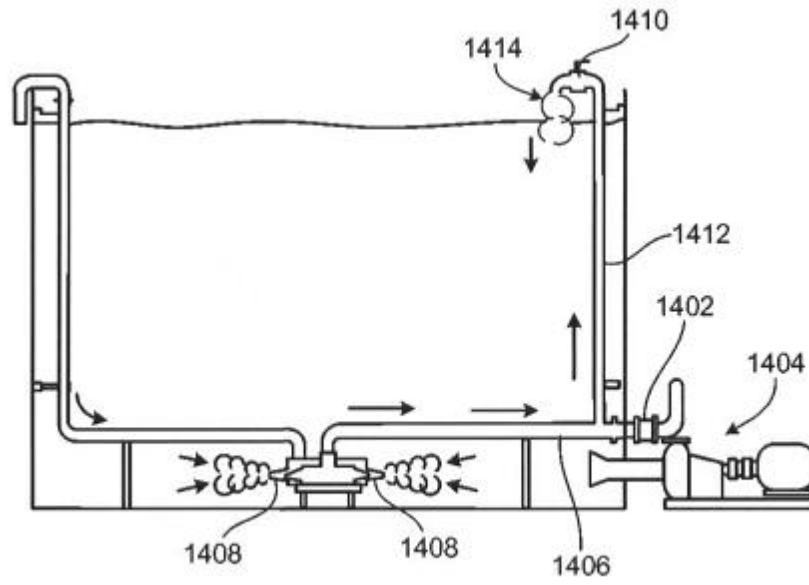


Fig. 14

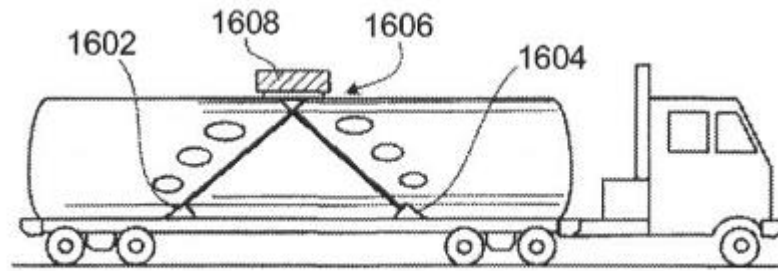


Fig. 15

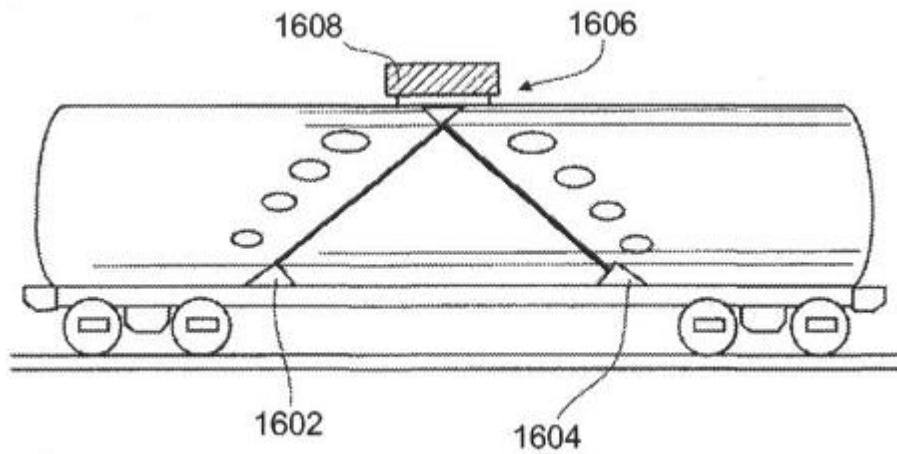


Fig. 15A

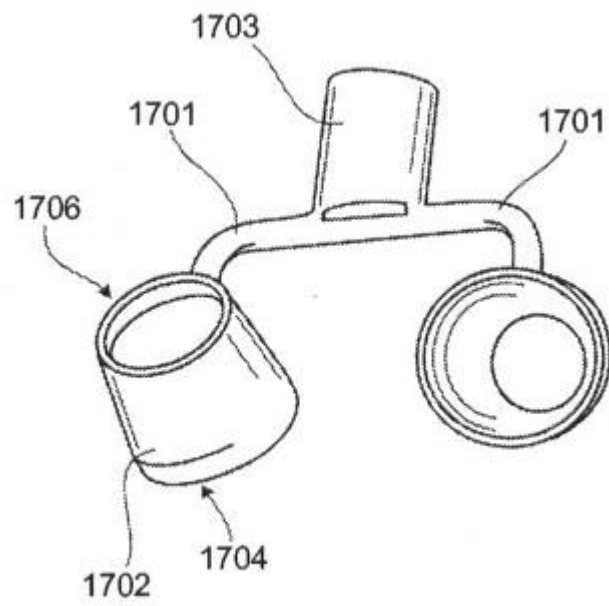


Fig. 16

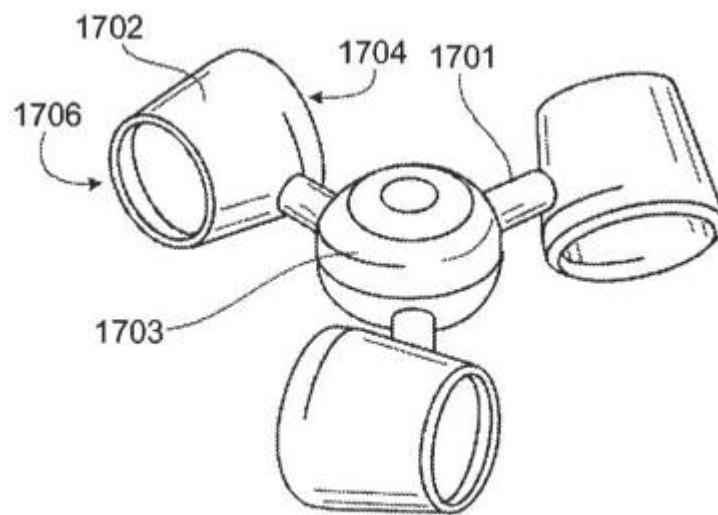


Fig. 16A

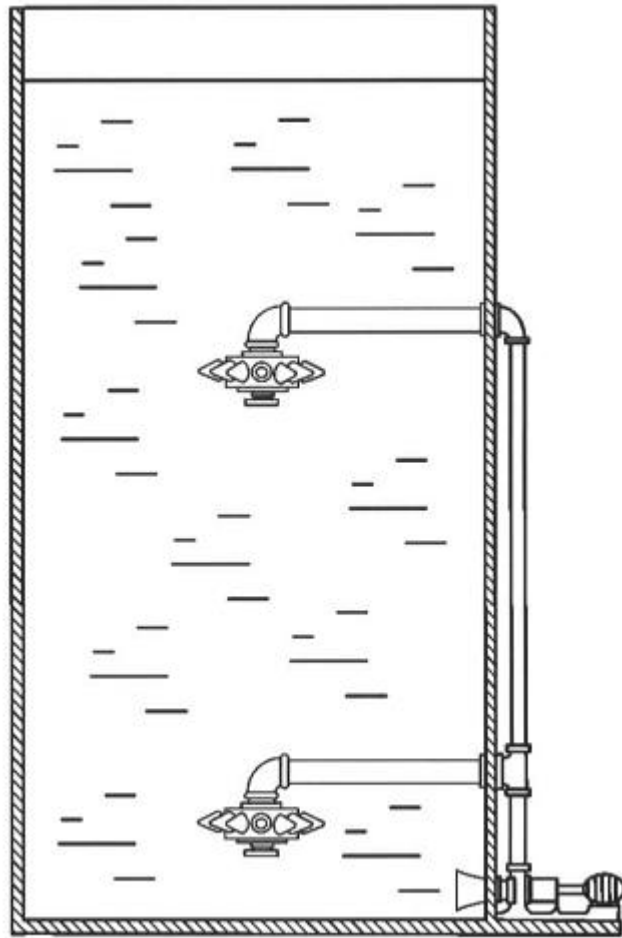


Fig. 17

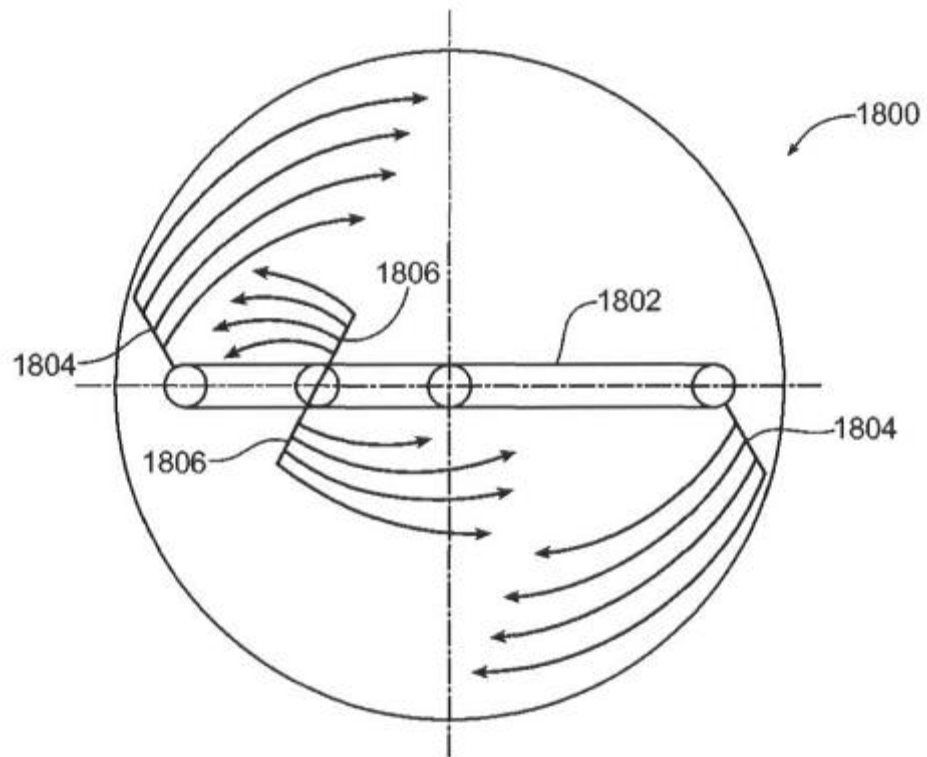


Fig. 18

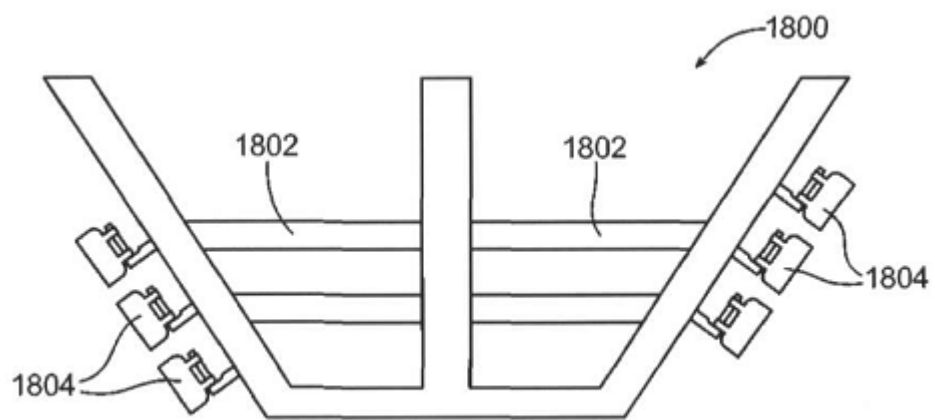


Fig. 18A

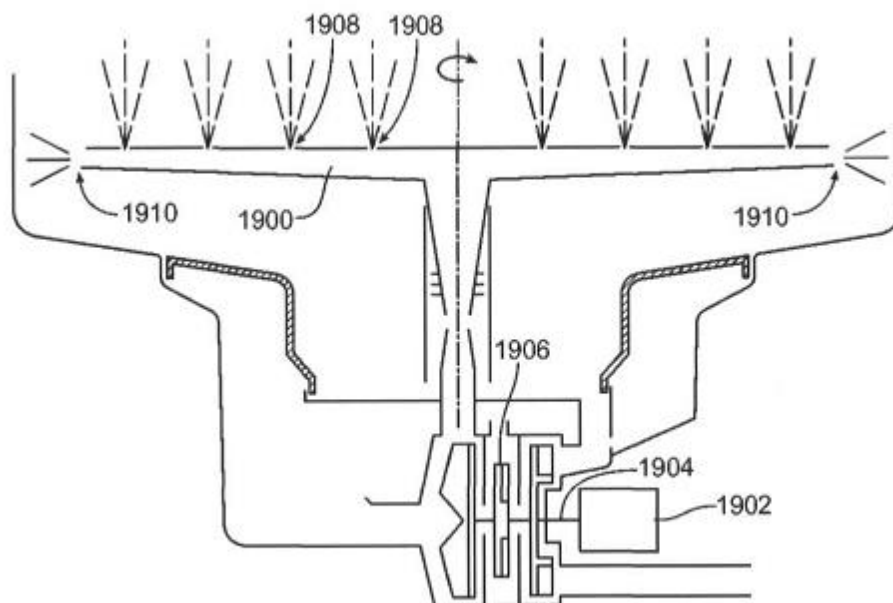


Fig. 19

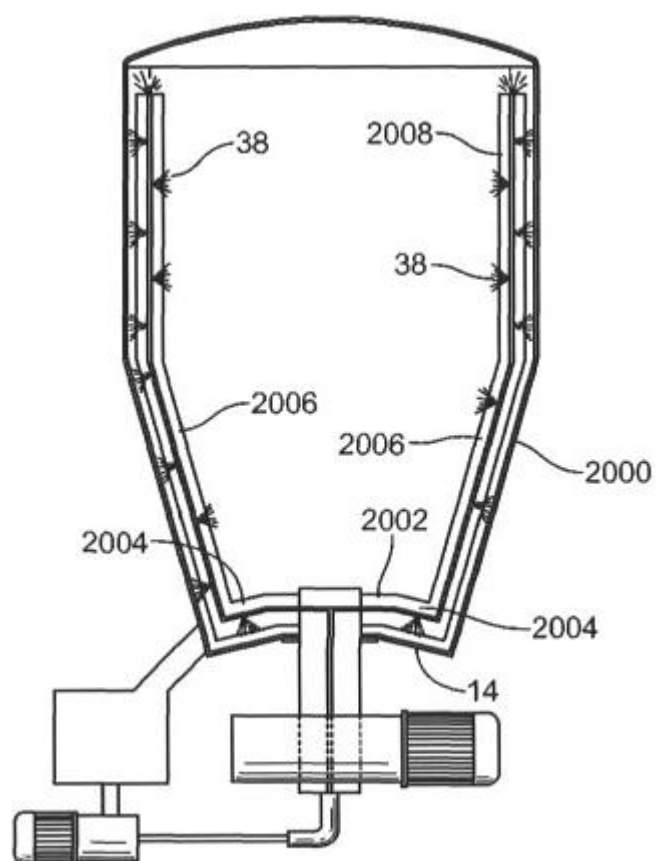


Fig. 20

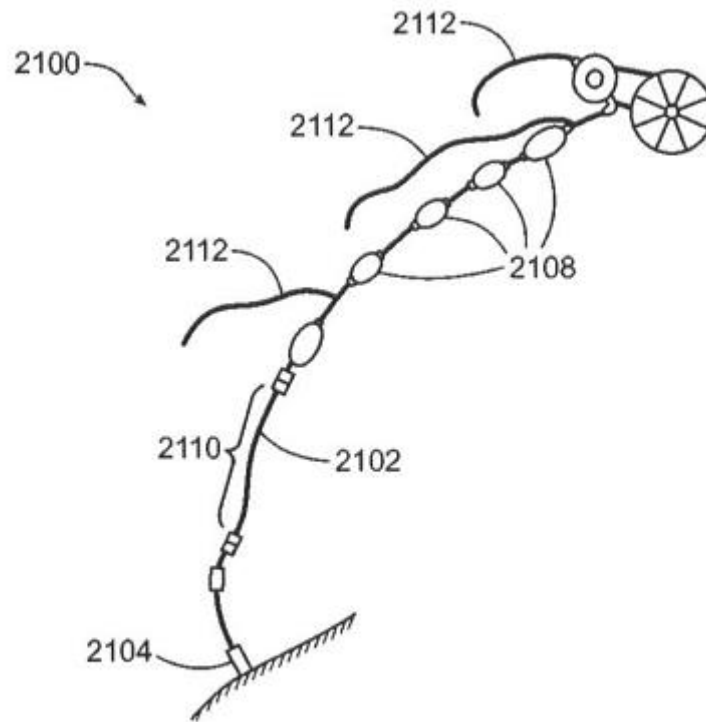


Fig. 21

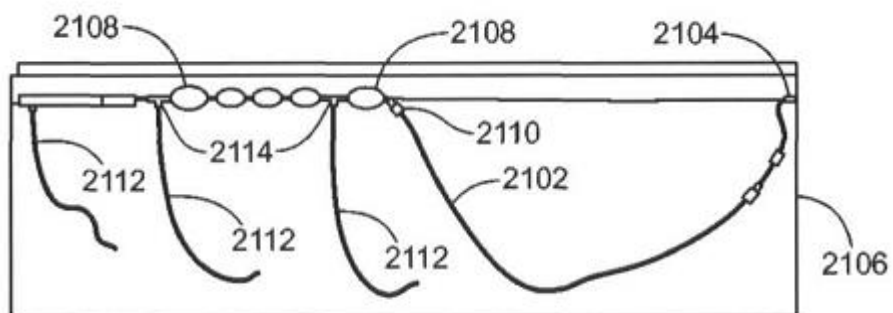


Fig. 21A

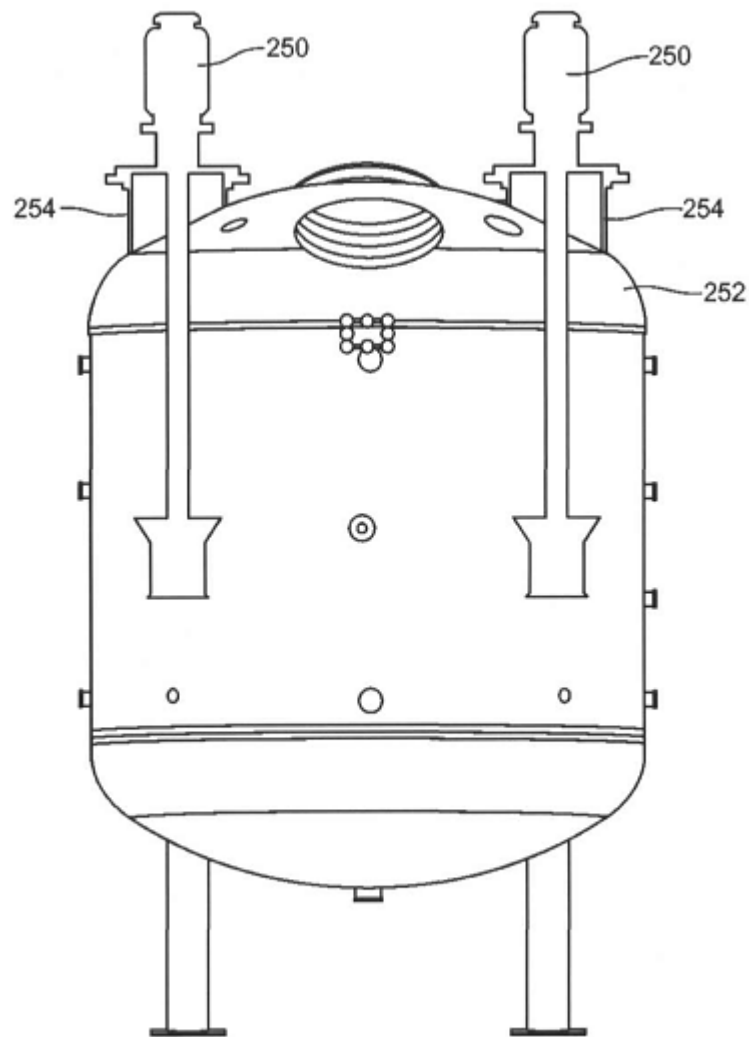


Fig. 22

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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