

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202290892** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
**2022.08.16**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.05.28**

(51) Int. Cl. *D21C 3/22* (2006.01)  
*D21C 3/20* (2006.01)  
*D21C 3/04* (2006.01)  
*D21C 7/00* (2006.01)  
*D21C 11/00* (2006.01)  
*D21C 5/00* (2006.01)  
*C12P 7/10* (2006.01)  
*C12P 7/08* (2006.01)  
*C12F 3/10* (2006.01)  
*C08B 37/14* (2006.01)  
*D21B 1/00* (2006.01)  
*C07G 1/00* (2011.01)

---

(54) **ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ И КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ  
ОТ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ  
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

---

(62) **202092813; 2018.05.28**

(71) Заявитель:  
**ПИРСОН КЭПИТАЛ  
ИНВАЙРОНМЕНТАЛ (БЕЙДЗИН)  
ЛИМИТЕД (CN)**

(72) Изобретатель:  
**Лин Фэн (CN)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Предлагаются композиции и способы, касающиеся эффективной расположенной ниже по ходу технологического процесса переработки продуктов, производных от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов.

---

**202290892**

**A1**

**A1**

**202290892**

**ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ И КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОТ  
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ РАСТИТЕЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Изобретение относится к композициям и способам, касающимся: (i) извлечения органических кислот из целлюлозной волокнистой массы, производной от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, (ii) обработки целлюлозы, извлеченной из целлюлозной волокнистой массы, производной от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, до превращения в глюкозу, (iii) отделения и очищения лигнина из лигниновой суспензии, производной от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, (iv) извлечения органических кислот из водной фазы от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, (v) извлечения остаточных органических кислот из гемицеллюлозосодержащих фракций, производных от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, и (vi) органического удобрения, произведенного из целлюлозы и гемицеллюлозного сока, производных от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов.

**УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

[0002] Изобретение в первом аспекте относится к способу извлечения органических кислот из целлюлозной волокнистой массы в результате объединенного применения сушилки и установки для удаления растворителя. Данный аспект изобретения увеличивает эффективность существующего способа предварительной обработки органическими кислотами в результате обеспечения извлечения и повторного использования органических кислот, использованных для растворения гемицеллюлозы и лигнина, содержащихся в лигноцеллюлозных растительных материалах. После стадии растворения предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов получают смесь из растворимых и нерастворимых частей. После разделения смеси на растворимую и нерастворимую фракции получают целлюлозную волокнистую массу и экстрагированную жидкость. Целлюлозная волокнистая масса представляет собой приблизительно 62% растворимой фракции, главным образом образованной из органических кислот и воды, и

38% нерастворимой фракции, главным образом образованной из нерастворенной целлюлозы.

**[0003]** Способы предварительной обработки органическими кислотами, подходящие для использования при применении настоящего изобретения, описываются в международных патентных публикациях WO 2011/154293 и WO 2010/006840, содержание которых во всей своей полноте посредством ссылки на них включается в настоящий документ. Настоящее изобретение также может касаться извлечения органических кислот со стадии способа предварительной обработки органическими кислотами, включающей частичное убиение лигнинов для получения остаточного общего уровня содержания лигнинов в диапазоне от 0,3% до 4%. Такая стадия описывается в международной патентной публикации WO 2012/049054, содержание которой во всей своей полноте посредством ссылки на нее включается в настоящий документ.

**[0004]** В таких способах потерянные органические кислоты представляют собой не только значительную долю удельных эксплуатационных издержек, но неизвлеченные органические кислоты также оказывают воздействие и на факторы окружающей среды. Таким образом, эффективное извлечение органических кислот из целлюлозной волокнистой массы, произведенной в результате проведения предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, обеспечивает получение как экономических, так и экологических преимуществ в сопоставлении с существующими способами.

**[0005]** В еще одном аспекте изобретение, кроме того, относится к способу обработки целлюлозы в результате объединения нейтрализации и подщелачивания, где целлюлоза представляет собой производное от существующих способов производства биоэтанола или других продуктов, включающих предварительную обработку органическими кислотами растительных материалов. Такие существующие способы описываются в патентной публикации США 2013-0183733, содержание которой во всей своей полноте посредством ссылки на нее включается в настоящий документ.

**[0006]** Производство биоэтанола при использовании способов, включающих стадии предварительной обработки органическими кислотами, включает начальную стадию деструктурирования лигноцеллюлозного растительного материала в результате воздействия на него смесью из муравьиной кислоты, уксусной кислоты и воды, следующая стадия включает отделение целлюлозы от

других веществ. В целях достижения наилучшего возможного выхода ферментативного гидролиза в отношении отделенной целлюлозы раскрывается частичное убиение лигнина до стадии ферментативного гидролиза, такую обработку целлюлозы таким образом, чтобы убрать лигнины в целях достижения предпочтительного уровня содержания лигнина, где остаточный общий уровень содержания лигнинов равен приблизительно 1,65%, проводят в результате обработки целлюлозы гидроксидом натрия со следующим далее проведением стадии промывания, предназначенной для убиения остаточного гидроксида натрия до ферментативного гидролиза.

[0007] Обычно обработку целлюлозы, производной от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, проводят в результате непосредственного добавления гидроксида натрия к целлюлозе в целях подстраивания значения pH при доведении до диапазона от pH 10 до pH 12, впоследствии проводят стадию разделения для разделения смеси на обработанную целлюлозу и фильтрат (в основном содержащий гидроксид натрия и другие растворимые фракции). Целлюлоза, произведенная при использовании существующего способа предварительной обработки органическими кислотами, содержит остаточные органические кислоты от способа предварительной обработки в количестве в диапазоне между 0,5% и 5% (масс.) от сухой целлюлозы. Нейтрализация данных остаточных кислот потребляет большие количества гидроксида натрия, что непосредственно в результате приводит к увеличению издержек при производстве биоэтанола и опосредованно в результате приводит к увеличению издержек при обработке фильтрата. Таким образом, способ сведения к минимуму количества гидроксида натрия, требуемого для достижения рабочего диапазона значений pH до последующей обработки целлюлозы, представляет собой в особенности важное преимущество в сопоставлении с существующими способами.

[0008] В еще одном аспекте изобретение относится к способу отделения и очищения лигнина из лигниновой суспензии, производной от предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, в результате центрифугирования.

[0009] В способе предварительной обработки органическими кислотами используют раствор органических кислот в качестве реагента для растворения гемцеллюлозы и лигнина, содержащихся в растительных материалах, после отделения, экстрагированную

жидкость отделяют от смеси. Экстрагированную жидкость, которая образована главным образом из целлюлозы, растворенной гемицеллюлозы, лигнина, минералов, органических кислот, воды и другого, концентрируют при использовании системы выпаривания для удаления части органических кислот и воды до уровня содержания сухого вещества в диапазоне от 55% до 65% при расчете на совокупную массу концентрированной экстрагированной жидкости. Существующие способы описываются в международных патентных публикациях WO 2000/068494, WO 2009/092749, WO 2011/154293 и WO 2015/185639, содержание каждой из которых во всей своей полноте посредством ссылки на них включается в настоящий документ.

**[0010]** В таких способах лигниновую суспензию обычно получают в результате диспергирования лигнинов в смеси из концентрированной экстрагированной жидкости и воды, а разделение лигнина и сахаров, присутствующих в лигниновой суспензии, проводят при использовании фильтр-пресса. После отделения лигнина получают прессованный осадок на фильтре из лигнина и сахаросодержащую жидкость. Прессованный лигниновый осадок на фильтре промывают водой или в результате объединения воздуха и воды для получения конечного промытого лигнина и промывной жидкости.

**[0011]** Однако, фильтр-пресс не может функционировать непрерывно на протяжении всего способа, и поэтому промывание осадка на фильтре при использовании фильтр-пресса не может обеспечить производство однородного продукта вследствие наличия для устройства структурных ограничений. Отфильтрованный лигниновый осадок на фильтре является прямоугольным, таким образом траектория промывания через лигниновый осадок на фильтре является переменной и в общем случае несогласованной. В настоящем раскрытии изобретения предлагаются способы центробежного извлечения лигнинов при уменьшении, тем самым, степени использования воды и уменьшении, таким образом, потребления энергии при одновременном улучшении извлечения лигнина из лигниновых суспензий.

**[0012]** В еще одном аспекте изобретение относится к способу производства в результате объединения выпаривания и отпаривания гемицеллюлозного сока из гемицеллюлозной смеси, произведенной в результате проведения предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, которая образована большей частью из растворенной гемицеллюлозы, органических кислот и

воды. В способе предварительной обработки органическими кислотами используют раствор органических кислот в качестве реагента для растворения гемицеллюлозы и лигнина, содержащихся в лигноцеллюлозном материале исходного сырья, при относительно низкой температуре и атмосферном давлении, даже и в последующем способ обработки экстрагированной жидкости проводят при относительно низкой температуре и при атмосферном или вакуумном давлении таким образом, чтобы предотвратить образование фурфурала.

[0013] Обычно экстрагированную жидкость, которая состоит из растворенной гемицеллюлозы, лигнина, органических кислот и воды, концентрируют при использовании системы многоступенчатого выпаривания для удаления части органических кислот и воды до уровня содержания сухого вещества в диапазоне от 55% до 65% при расчете на совокупную массу концентрированной жидкости. В данном способе лигнин, содержащийся в концентрированной жидкости, отделяют при использовании существующего способа отделения лигнинов и сахаров от экстрагированной жидкости при смешивании до отделения лигнинов и сахаров концентрированной жидкости с водой в равных массовых частях, отделенный лигнин должен быть промыт водой для удаления остаточных сахаров, органических кислот, все растворимое вещество и воды собирают вместе для получения гемицеллюлозной смеси из растворенной гемицеллюлозы, органических кислот и воды, произведенных в данном способе. Такие способы описываются в международных патентных публикациях WO 2011/154293 и WO 2010/006840, содержание каждой из которых во всей своей полноте посредством ссылки на них включается в настоящий документ.

[0014] Растворенная гемицеллюлоза в гемицеллюлозной смеси в основном содержит ксилозу и арабинозу, которые могут быть использованы для производства этанола и других промышленных продуктов. Однако, органические кислоты, присутствующие в гемицеллюлозной смеси, будут подавлять превращение ксилозы и арабинозы в этанол и другие промышленные продукты. Таким образом, эффективное удаление органических кислот из гемицеллюлозной смеси для производства гемицеллюлозного сока является в особенности важным при доведении до максимума выхода этанола из доступных сахаров в гемицеллюлозном соке.

[0015] В еще одном аспекте изобретение относится к извлечению органических кислот из характеризующихся высоким

уровнем содержания воды растворов органических кислот, произведенных при использовании способов предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов. Обычно уровень содержания органических кислот в таких способах составляет более, чем 83% от совокупной массы раствора. Органические кислоты исполняют функцию реагента для растворения гемицеллюлозы и лигнина, содержащихся в лигноцеллюлозных материалах исходного сырья, при относительно низкой температуре и атмосферном давлении во избежание производства фурфурала в ходе способа предварительной обработки. После отделения жидкость содержит растворенную гемицеллюлозу, лигнин, органические кислоты, воду и другие составные части. Воду, образованную из вод в растворе органических кислот и в материале исходного сырья, концентрируют при использовании системы выпаривания для удаления части органических кислот совместно с водой, что образует первый поток раствора органических кислот характеризующегося высоким уровнем содержания воды.

[0016] В данном способе лигнин, содержащийся в концентрированной жидкости, отделяют при использовании существующего способа отделения лигнинов и сахаров от экстрагированной жидкости, до отделения лигнинов от концентрированной жидкости смешивание концентрированной жидкости с водой в равных массовых частях по отношению к концентрированной жидкости приводит к осаждению лигнинов в концентрированной жидкости. Впоследствии отделенный лигнин промывают водой для удаления остаточных сахаров, органических кислот и других растворимых в воде компонентов.

[0017] Все растворимые вещества совместно с водами - водой, оставшейся в концентрированной жидкости, водой, примешанной к концентрированной жидкости для осаждения лигнина, и водой, использованной в качестве промывной воды, - собирают вместе для получения смеси, состоящей главным образом из растворенной гемицеллюлозы, органических кислот, воды (оставшейся и добавленной в способе) и других неосновных компонентов. Такие способы описываются в международных патентных заявках WO 2011/154293 и WO 2010/006840, содержание каждой из которых во всей своей полноте посредством ссылки на них включается в настоящий документ.

[0018] В целях эффективного удаления органических кислот из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем

содержания воды, вне зависимости от их источника раскрывается способ объединения выпаривания с отпариванием. Раскрытый способ включает первую камеру установки для многоступенчатого выпаривания в целях частичного выпаривания органических кислот совместно с водой из смеси, конденсат установки для выпаривания, который в основном содержит органические кислоты и воду, образует второй поток раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды.

**[0019]** Концентрированную смесь из органических кислот из установки для выпаривания подают в отпарную колонну, где органические кислоты дополнительно удаляют до уровня содержания, составляющего менее, чем 2%, конденсат из отпарной колонны образует третий поток раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды.

**[0020]** Четвертый поток органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, является производным от извлечения органических кислот из целлюлозной волокнистой массы, которая содержит приблизительно 62% растворимой части (которая большей частью состоит из органических кислот и воды) и приблизительно 38% нерастворимой части (которая в основном состоит из целлюлозы), при использовании установки для удаления растворителя, адаптированной для использования водяного пара в целях удаления остаточных органических кислот из высушенной целлюлозной волокнистой массы. В данном аспекте настоящего изобретения конденсат из установки для удаления растворителя образует четвертый поток раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды.

**[0021]** В целях отправления органических кислот и вод на рециркуляцию в способ предварительной обработки органическими кислотами из данных четырех потоков раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, должны быть удалены дополнительные воды данных четырех потоков раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, для удовлетворения требований по уровню содержания воды в отношении стадии экстрагирования и делигнификации.

**[0022]** В еще одном аспекте изобретение относится к способу производства органических удобрений при использовании барды из целлюлозы и гемицеллюлозного сока.

[0023] Данное изобретение в своей основе имеет предварительную обработку органическими кислотами растительных материалов, где растительные материалы, в частности, солома хлебных злаков, исполняет функцию материала исходного сырья. Разделение лигноцеллюлозных материалов исходного сырья на целлюлозу, гемицеллюлозный сок и лигнин при использовании способа предварительной обработки органическими кислотами, гидролиза и сбраживания целлюлозы и гемицеллюлозного сока и превращение основной части целлюлозы и гемицеллюлозного сока в этанол описываются в международной патентной заявке WO 2015/185639, содержание которой во всей своей полноте посредством ссылки на нее включается в настоящий документ.

[0024] Обычно в способах производства топливного этанола после сбраживания смесь из сброженных целлюлозы и гемицеллюлозного сока подают в бражную колонну системы перегонки, где экстрагируют этанол для производства топливного этанола. В таких способах из куба бражной колонны высвобождают остаток. Одно следствие осуществления способа предварительной обработки органическими кислотами заключается в отделении основной части питательных составных частей лигноцеллюлозного материала исходного сырья (белка, калия, фосфата и тому подобного) в гемицеллюлозный сок и смешивании их с веществом для сбраживания (дрожжами, глицерином и тому подобным) в качестве барды. Использование данной барды становится ключевой проблемой, при отсутствии производственного использования барду будут подвергать обработке в качестве отхода, и обработка такого отхода является дорогостоящей. В рамках существующих способов отсутствует предложение какого-либо хорошего способа. В данном аспекте настоящего изобретения предлагается способ декантирования и выпаривания в отношении твердого вещества барды в целях получения основы ценного органического удобрения при одновременной отдаче паров, производных от жидкого вещества барды, в качестве термопары системе выпаривания для твердого вещества барды при производстве, тем самым, термодинамически эффективного способа извлечения и переработки непроизводительной в других отношениях барды.

#### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0025] В первом аспекте настоящего изобретения раскрываются способы и композиции для эффективного, тщательного и экономичного извлечения органических кислот из целлюлозной

волокнистой массы в результате объединения сушилки и установки для удаления растворителя. Способ включает первую стадию, на которой используют сушилку для уменьшения количества органических кислот до уровня содержания в диапазоне от 5% до 12% при расчете на совокупную массу высушенной целлюлозной волокнистой массы. При данном уровне содержания дальнейшее удаление органических кислот в результате непрерывного высушивания является затруднительным. Для преодоления данного недостатка изобретение включает вторую стадию, где используют установку для удаления растворителя в целях дальнейшего удаления органических кислот при использовании острого водяного пара в качестве среды, обеспечивающей удаление растворителя, в целях уменьшения уровня содержания органических кислот до менее, чем 2% по отношению к совокупной массе целлюлозной волокнистой массы, подвергнутой удалению растворителя.

[0026] Еще один аспект настоящего изобретения заключается в предложении способа и композиций для обработки целлюлозы в результате объединения нейтрализации и подщелачивания, при котором используют минимально возможное количество гидроксида натрия для получения целлюлозы в целях ферментативной варки и средства отправления жидкости, содержащей гидроксид натрия, на рециркуляцию со стадии подщелачивания на стадию нейтрализации, используя минимальное количество гидроксида натрия для уменьшения издержек при производстве биоэтанола и обработке сопутствующих отходов.

[0027] В еще одном аспекте настоящего изобретения предлагаются способ и композиции для отделения и очищения лигнина в результате центрифугирования, которое, кроме того, включает отправление конкретных порций центрифугата на рециркуляцию и промывание в реальном режиме времени для получения чистого лигнина в целях уменьшения общего потребления воды и получения высококачественного лигнина.

[0028] Еще один аспект изобретения представляет собой способ эффективного и экономичного удаления органических кислот из гемицеллюлозной смеси из растворенной гемицеллюлозы, органических кислот и воды в результате объединения выпаривания с отпариванием для производства композиции гемицеллюлозного сока. Способ включает на первой стадии систему многоступенчатого выпаривания для частичного выпаривания органических кислот совместно с водой до уровня содержания сухого вещества в

диапазоне от 40% до 70% при расчете на совокупную массу концентрированного гемицеллюлозного сока. Способ, кроме того, включает вторую стадию, где концентрированный гемицеллюлозный сок подают в отпарную колонну, где органические кислоты дополнительно удаляют до уровня содержания, составляющего менее, чем 2% при расчете на совокупную массу гемицеллюлозного сока.

[0029] Еще один аспект настоящего изобретения представляет собой способ эффективного и экономичного удаления воды из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, при использовании способа, включающего многоколонную перегонку, в целях производства композиции, подходящей для использования при последующем отправлении на рециркуляцию в способе предварительной обработки органическими кислотами. Способ характеризуется а) использованием системы от двух- до пятиколонной перегонки для извлечения органических кислот и б) подачей свежего водяного пара только в первую колонну системы многоколонной перегонки и с) последовательным снабжением парами, высвобожденными из предшествующих колонн, последующих колонн в качестве тепловой энергии и d) подачей одного или более потоков растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, в различные колонны в многоколонной системе в целях сбалансированного регулирования потребностей в энергии в отношении колонн, составляющих систему перегонки, и e) подстраиванием уровня содержания органических кислот в конденсате первой колонны для сведения к минимуму потребления свежего водяного пара и f) отправлением совокупных органических кислот и совокупных вод, выгруженных из системы многоколонной перегонки, на рециркуляцию в совокупный способ, составляющий предварительную обработку органическими кислотами растительных материалов, что может максимально уменьшить потребление энергии, то есть, водяного пара, для извлечения органических кислот и, между тем, может обеспечить отправление совокупных органических кислот и вод на рециркуляцию в способ предварительной обработки.

[0030] В еще одном аспекте настоящего изобретения имеет место способ использования барды от сбраживания целлюлозы и гемицеллюлозных соков для эффективного и экономичного производства композиции органического удобрения. Барда является обогащенной по органическому веществу и питательным веществам, которые удовлетворяют требованиям в качестве органического

удобрения. Органическое удобрение может улучшить качество почвы, а также снабдить питательными веществами растения, например, хлебные злаки. В противоположность этому, химические удобрения могут повредить почву даже при одновременном снабжении растений питательными веществами. Органическое удобрение представляет собой важное нарождающееся направление для сельского хозяйства. Данный аспект настоящего изобретения характеризуется использованием барды (побочных продуктов сбраживания) для производства ценного органического удобрения при использовании эффективного и экономичного способа. Способ включает отделение барды в результате декантирования для получения твердой фракции барды и разбавленной жидкой барды, содержащей более разведенную фракцию барды. Способ, кроме того, включает концентрирование разбавленной жидкой барды при использовании системы многоступенчатого выпаривания для получения концентрированной жидкой барды, смешивание твердой фракции и концентрированной жидкой барды для получения смеси, высушивание упомянутой смеси при использовании сушилки для получения органического удобрения, при этом пары высвобождаются из сушилки в качестве тепловой энергии в отношении системы многоступенчатого выпаривания, свежий водяной пар подают в систему многоступенчатого выпаривания в качестве дополнительной тепловой энергии.

#### **ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

[0031] **Фигура 1** представляет собой схему технологического процесса, иллюстрирующую то, как органические кислоты извлекают из целлюлозной волокнистой массы в результате объединения блоков сушилки и установки для удаления растворителя. Целлюлозную волокнистую массу (21) вводят в блок сушилки (101) для получения высушенной целлюлозной волокнистой массы (22) и паров (23). Пары (23) используют для снабжения тепловой энергией системы концентрирования экстрагированной жидкости, а также других функциональных блоков в общей системе. Высушенную целлюлозную волокнистую массу (22) подают в установку для удаления растворителя (103) для дальнейшего удаления органических кислот при использовании острого водяного пара (23) в качестве среды, обеспечивающей удаление растворителя, для получения целлюлозной волокнистой массы, подвергнутой удалению растворителя, (24). Пары (25) из блока установки для удаления растворителя подают в конденсатор I (104). Неконденсирующиеся пары (26) из конденсатора I (104) подают в конденсатор II (105). Раствор

сконденсированных паров (27) из конденсатора I и раствор сконденсированных паров (28) из конденсатора II (105) могут быть объединены для получения раствора органических кислот (13).

[0032] **Фигура 2** представляет собой схему, иллюстрирующую структуру установки для удаления растворителя (103). Высушенную целлюлозную волокнистую массу (22) подают в верх установки для удаления растворителя (103) через впускное отверстие для загрузки (106). Острый водяной пар (23) распыляется из отверстий пластины (109), после этого выходит через слой высушенной целлюлозной волокнистой массы, между тем, острый водяной пар несет с собой остаточные органические кислоты, которые содержатся в высушенной целлюлозной волокнистой массе, образуя пары органических кислот, пары органических кислот высвобождаются из выпускного отверстия для паров (107) установки для удаления растворителя (103). Высвобожденные пары органических кислот подают в конденсатор I (104), а несконденсированные пары в конденсаторе I (104) подают в конденсатор II (105). Конденсаты из конденсатора I (104) и конденсатора II (105) образуют раствор органических кислот (13). После удаления растворителя целлюлозную волокнистую массу, подвергнутую удалению растворителя, (24) выгружают при использовании ротационного выгрузателя (108).

[0033] **Фигура 3** представляет собой схему, иллюстрирующую обработку целлюлозы в результате объединения нейтрализации и подщелачивания, где целлюлозу (21) подают в резервуар для нейтрализации (101), куда добавляют гидроксид натрия (23) и отправленную на рециркуляцию жидкость, содержащую гидроксид натрия, (22) для получения нейтрализованной целлюлозной смеси (24). Нейтрализованную целлюлозную смесь (24) подают в пресс I (102) для получения фильтрата (25) и нейтрализованной целлюлозы (26). Фильтрат (25) выгружают в систему обработки сточных вод (103), в то время как нейтрализованную целлюлозу (26) подают в реактор для подщелачивания (104). В реакторе для подщелачивания (104) добавляют гидроксид натрия (27) для получения подщелоченной целлюлозной смеси (28). Подщелоченную целлюлозную смесь (28) подают в пресс II (105) для получения жидкости, содержащей гидроксид натрия, (22) в целях отправления на рециркуляцию в резервуар для нейтрализации и конечного продукта в виде подщелоченной целлюлозы (29).

[0034] **Фигура 4** представляет собой схему технологического

процесса, иллюстрирующую способ производства чистого лигнина. В данном способе третий центрифугат (21) смешивается с концентрированной экстрагированной жидкостью (22) с образованием смеси, смесь эмульгируют в резервуаре для суспендирования (102) при использовании эмульгатора непрерывного или периодического действия (101) для получения стабильной лигниновой суспензии (23). После этого лигниновую суспензию (23) подают в центрифугу (103), где лигниновую суспензию разделяют на слой лигнина и первый центрифугат (25). Первый центрифугат (25) доставляют в систему многоступенчатого выпаривания (104) для производства гемицеллюлозного сока. Вводят первую промывную воду (27) для промывания слоя лигнина в целях производства второго центрифугата (26). Первая промывная вода может быть водой, характеризующейся высоким уровнем содержания кислоты, из конденсатора I блока перегонки кислот (5) с фигур 10-13. Второй центрифугат (26) также доставляют в систему многоступенчатого выпаривания (104) для производства гемицеллюлозного сока. В слой лигнина вводят вторую промывную воду (28) для производства, по меньшей мере, третьего центрифугата (21). Вторая промывная вода может включать промывную воду, характеризующуюся низким уровнем содержания кислот, из других конденсаторов за исключением конденсатора I блока перегонки кислот (7) с фигур 10-13 или свежую воду (29) или смесь из них обоих. Третий и любые последующие центрифугаты могут быть объединены и повторно введены в резервуар для суспендирования (102) в целях суспендирования лигнина. Промытый лигнин выгружают из центрифуги в виде чистого лигнина (24).

**[0035] Фигура 5** иллюстрирует последовательность стадий, вовлеченных в производство гемицеллюлозного сока. Сырой гемицеллюлозный сок (21), отделенный от экстрагированной жидкости в результате осаждения, фильтрования и промывания лигнина, подают в систему многоступенчатого выпаривания (101). При использовании системы многоступенчатого выпаривания производят концентрированный гемицеллюлозный сок (22) и сконденсированные органические кислоты (23). В отпарную колонну (102) вводят свежий водяной пар (26) и концентрированный гемицеллюлозный сок (22) для дальнейшего удаления органических кислот и получения отпаренного гемицеллюлозного сока (24), характеризующегося уровнем содержания органической кислоты, составляющим менее, чем 2% от совокупной массы отпаренного

гемицеллюлозного сока и вновь сконденсированных кислот (25).

[0036] **фигура 6** графически детализирует систему 2-ступенчатого выпаривания и отпаривания. Внутренние обозначения описываются в примере 4.

[0037] **фигура 7** графически детализирует систему 3-ступенчатого выпаривания и отпаривания. Внутренние обозначения описываются в примере 4.

[0038] **фигура 8** графически детализирует систему 4-ступенчатого выпаривания и отпаривания. Внутренние обозначения описываются в примере 4.

[0039] **фигура 9** представляет собой схему последовательности операций для способа извлечения органических кислот из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, в результате многоколонной перегонки. Лигноцеллюлозные растительные материалы исходного сырья (11) подают на стадию экстрагирования (101). К растительному материалу на стадии экстрагирования (101) добавляют органические кислоты (12) для растворения гемицеллюлозы и лигнина из растительного материала исходного сырья (11) для получения экстракционной смеси (13). В результате разделения (102) растворимых и суспендированных частиц из экстракционной смеси производят экстрагированную жидкость (14), где нерастворимый и несуспендированный остаток составляет целлюлозную волокнистую массу (15). Целлюлозную волокнистую массу (15) высушивают в сушилке (109) для производства высушенной целлюлозной волокнистой массы (27), а конденсат из сушилки, включающий органические кислоты, может быть отправлен на рециркуляцию на стадию экстрагирования (101). В данном способе экстрагированную жидкость (14) подают в систему выпаривания (103) для частичного удаления остаточных органических кислот и воды в целях получения первого потока раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, (1) и получения концентрированной жидкости (16). Концентрированную жидкость (16) подают на стадию отделения лигнина (104), на данной стадии добавление воды (17) приводит к осаждению лигнина при обеспечении отделения лигнина от концентрированной жидкости (16) и получении отделенного лигнина (18) и растворимых веществ совместно с водами (19). Лигнин требует промывания различными промывными водами (20) в ходе последовательности стадий промывания лигнина (22) для удаления остаточных сахаров,

органических кислот и других растворимых в воде составных частей. Воду со стадии промывания лигнина (105) и растворимые вещества совместно с промывной водой (19) объединяют воедино для получения смеси из гемицеллюлозы, органических кислот, воды и других растворимых в воде составных частей (23). Для удаления органических кислот из данной смеси (23) и уменьшения уровня содержания воды смесь (23) подвергают многоступенчатому выпариванию (106). Конденсат из установки для многоступенчатого выпаривания образует второй поток раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, (2). После многоступенчатого выпаривания (106) концентрированную смесь (24) подают в отпарную колонну (107), где органические кислоты дополнительно удаляют до уровня содержания, составляющего менее, чем 2%, конденсат из отпарной колонны образует третий поток раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, (3) и гемицеллюлозный сок (25). Для удаления органических кислот из высушенной целлюлозной волокнистой массы (15) адаптируют установку для удаления растворителя (108) в целях использования острого водяного пара (26) для удаления остаточных органических кислот. Конденсат из установки для удаления растворителя образует четвертый поток раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, (4) и целлюлозную волокнистую массу, подвергнутую удалению растворителя, (28). Четыре потока растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, подают в систему многоколонной перегонки (110) для уменьшения уровня содержания воды. В выгрузке конденсата из верха первой колонны получают водный раствор кислоты (5), характеризующийся уровнем содержания кислоты в диапазоне от 0,5 до 10%. Последующие колонны производят выгрузку конденсата (7), характеризующегося уровнем содержания кислоты в диапазоне от 0,2% до 1%. Водные растворы кислоты (6), характеризующиеся уровнем содержания кислоты в диапазоне от 5% до 15%, содержат кубовый вывод из первой колонны. При этом все уровни процентного содержания кислоты получают при расчете на массу.

**[0040]** **Фигура 10** иллюстрирует подробности системы 2-колонной перегонки. Внутренние обозначения описываются в примере 5.

**[0041]** **Фигура 11** иллюстрирует подробности системы 3-колонной перегонки. Внутренние обозначения описываются в примере

5.

[0042] **Фигура 12** иллюстрирует подробности системы 4-колонной перегонки. Внутренние обозначения описываются в примере 5.

[0043] **Фигура 13** иллюстрирует подробности системы 5-колонной перегонки. Внутренние обозначения описываются в примере 5.

[0044] **Фигура 14** представляет собой схему технологического процесса, иллюстрирующую производство органического удобрения из барды от сбраживания (21) из куба бражной колонны (100) системы перегонки этанола. Барду (21) подают в декантатор (101) для получения твердой фракции (22) и разбавленной жидкой барды (23). Разбавленную жидкую барду (23) подают в систему многоступенчатого выпаривания (102) для создания концентрированной жидкой барды (24). Твердую фракцию (22) и концентрированную жидкую барду (24) подают в смеситель (103), где две фракции смешивают для получения смеси (25). Смесь (25) подают в сушилку (104) для получения высушенной смеси (26), и данная высушенная смесь (26) представляет собой высококачественное органическое удобрение. Пары (27), высвобожденные из сушилки (104), могут быть поданы в установку для многоступенчатого выпаривания (102) в целях получения тепловой энергии в отношении способа выпаривания, свежий водяной пар (28) подают в систему многоступенчатого выпаривания (102) в качестве дополнительной тепловой энергии.

#### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

#### **Извлечение органических кислот из целлюлозной волокнистой массы**

[0045] В первом аспекте настоящего изобретения раскрываются способы и композиции для эффективного, тщательного и экономичного извлечения органических кислот из целлюлозной волокнистой массы в результате объединения сушилки и установки для удаления растворителя. Органические кислоты и целлюлозную волокнистую массу, подвергнутую удалению растворителя, производят при использовании способа, включающего стадии:

а) высушивания целлюлозной волокнистой массы, полученной предварительной обработкой органическими кислотами растительного материала, в сушилке для удаления органических кислот до уровня содержания в диапазоне от 3% до 18% при расчете на совокупную массу высушенной целлюлозной волокнистой массы и

b) улавливания паров, высвобожденных из сушилки, для использования в системе концентрирования экстрагированной жидкости и других функциональных системах предварительной обработки органическими кислотами в качестве источника тепловой энергии и

c) конденсирования паров в системе концентрирования экстрагированной жидкости и других функциональных системах предварительной обработки органическими кислотами для получения первой фазы раствора органических кислот способа предварительной обработки органическими кислотами и

d) использования острого водяного пара в установке для удаления растворителя в целях дальнейшего удаления органических кислот из целлюлозной волокнистой массы до уровня содержания, составляющего менее, чем 2%, и

e) конденсирования паров органических кислот, высвобожденных из установки для удаления растворителя, в целях получения второй фазы раствора органических кислот способа предварительной обработки органическими кислотами.

**[0046]** Данный аспект изобретения относится к способу извлечения органических кислот из целлюлозной волокнистой массы, производной от способа предварительной обработки органическими кислотами растительного материала, в результате объединения сушилки и установки для удаления растворителя. В способе предварительной обработки органическими кислотами используют органические кислоты в качестве реагента для растворения гемицеллюлозы и лигнина, содержащихся в лигноцеллюлозных растительных материалах. После отделения целлюлозной волокнистой смеси от смеси из растворимой части и нерастворимой части остаток, который включает нерастворимую часть, представляет собой целлюлозную волокнистую массу.

**[0047]** Существующий способ предварительной обработки органическими кислотами может включать стадию частичного убирания лигнинов для получения остаточного общего уровня содержания лигнинов в диапазоне от 0,3 до 4% от совокупной целлюлозной волокнистой массы при расчете на сухую массу. Уровень содержания органических кислот в целлюлозной волокнистой массе может находиться в диапазоне от 35% до 65% при расчете на совокупную массу целлюлозной волокнистой массы. Уровень содержания целлюлозы в целлюлозной волокнистой массе может находиться в диапазоне от 30% до 50% при расчете на совокупную

массу целлюлозной волокнистой массы.

[0048] Как это продемонстрировано на фигуре 1, целлюлозную волокнистую массу от способа предварительной обработки органическими кислотами подают в сушилку. Сушилка уменьшает количество органических кислот до уровня содержания в диапазоне от 3% до 18% при расчете на совокупную массу высушенной целлюлозной волокнистой массы, сразу после достижения уровня содержания органических кислот, составляющего менее, чем 3%, сушилка не может эффективно дальше удалять органические кислоты, для случая уровня содержания органических кислот, составляющего более, чем 18%, потребление острого водяного пара установкой для удаления растворителя является неэффективным.

[0049] Высушивание целлюлозной волокнистой массы проводят при использовании множества форм сушилок, которые могут включать трубчатые сушилки, пневматические сушилки, распылительные сушилки, сушилки с вращающимся подом и другие технологии сушилок, известные на современном уровне техники; в особенности предпочтительным является использование трубчатой сушилки. Стадия сушилки может быть проведена при температуре в диапазоне от 90°C до 150°C. После высушивания высушенную целлюлозную волокнистую массу, выгруженную из сушилки, подают в установку для удаления растворителя.

[0050] Пары, которые высвободились из сушилки, могут быть использованы для системы концентрирования экстрагированной жидкости, а также для снабжения других систем тепловой энергией. Конденсаты паров из сушилки, которые конденсируются в системе концентрирования экстрагированной жидкости и других системах, образуют первую фазу раствора органических кислот и могут быть повторно использованы в способе предварительной обработки органическими кислотами.

[0051] В установке для удаления растворителя, продемонстрированной на фигуре 2, органические кислоты дополнительно удаляют из высушенной целлюлозной волокнистой массы до уровня содержания, составляющего менее, чем 2% при расчете на совокупную массу целлюлозной волокнистой массы, подвергнутой удалению растворителя. В установке для удаления растворителя может быть использован острый водяной пар в качестве среды, обеспечивающей удаление растворителя, для дальнейшего удаления органических кислот из высушенной целлюлозной волокнистой массы. Установка для удаления

растворителя может дополнительно уменьшать количество органических кислот при использовании острого водяного пара в качестве среды, обеспечивающей удаление растворителя, на стадии d), проводимой при температуре в диапазоне от 90°C до 150°C.

[0052] После стадии удаления растворителя целлюлозная волокнистая масса, подвергнутая удалению растворителя, может быть использована для производства этанола и других продуктов.

[0053] Пары органических кислот также содержат воду, высвобожденную из установки для удаления растворителя, и извлекаются при использовании системы конденсирования системы перегонки органических кислот, где органические кислоты извлекают для использования в способе предварительной обработки органическими кислотами. Систему конденсирования реализуют при использовании от 1 до 3 конденсаторов, предпочтительно при использовании 2 конденсаторов.

#### **Производство подщелоченной целлюлозы**

[0054] Данный аспект изобретения относится к способу обработки целлюлозы в результате объединения нейтрализации и подщелачивания для производства подщелоченной целлюлозы, включающему стадии:

a) нейтрализации органических кислот, содержащихся в целлюлозе, полученной предварительной обработкой органическими кислотами растительного материала, содержащей гидроксид натрия жидкостью, отправленной на рециркуляцию со стадии d) способа, для получения нейтрализованной целлюлозной смеси и

b) отделения нейтрализованной целлюлозы от нейтрализованной целлюлозной смеси при использовании пресса, фильтрат непосредственно высвобождают в систему обработки сточных вод, и

c) подщелачивания нейтрализованной целлюлозы в результате добавления раствора гидроксида натрия в реактор для получения подщелоченной целлюлозной смеси и

d) отделения подщелоченной целлюлозы от подщелоченной целлюлозной смеси при использовании пресса, где жидкость, содержащая гидроксид натрия, (фильтрат подщелоченной целлюлозной смеси) содержит гидроксид натрия для повторного использования на стадии a) способа.

[0055] В данном аспекте изобретения целлюлоза, произведенная из целлюлозной волокнистой массы, производной от способов предварительной обработки органическими кислотами и отпаренной от остаточных органических кислот при использовании

описанных выше стадий высушивания и удаления растворителя, все еще может демонстрировать остаточный уровень содержания органических кислот, представляющий собой диапазон от 0,5% до 5% от совокупной массы целлюлозы. В данном аспекте изобретения такую целлюлозную волокнистую массу подвергают дальнейшей обработке для получения подщелоченной целлюлозы при использовании способа, включающего нейтрализацию и последующее подщелачивание.

[0056] Как это проиллюстрировано на фигуре 3, на стадии a) способа остаточные органические кислоты, содержащиеся в целлюлозе, нейтрализуют в результате добавления содержащей гидроксид натрия жидкости, отправленной на рециркуляцию с отделения подщелоченной целлюлозы из подщелоченной целлюлозной смеси на стадии d). Значение pH жидкости, содержащей гидроксид натрия, находится в диапазоне от pH 10 до pH 12. После добавления к целлюлозе жидкости, содержащей гидроксид натрия, значение pH целлюлозной смеси подстраивают, доводя до диапазона от 5 до 8 в результате добавления большего количества гидроксида натрия по мере надобности. Использование содержащей гидроксид натрия жидкости, отправленной на рециркуляцию с последних стадий способа производства подщелоченной целлюлозы, может уменьшить общее потребление гидроксида натрия на величину в диапазоне от 30% до 65% (масс.) по отношению к современным способам обработки.

[0057] На стадии b) нейтрализованную целлюлозу отделяют от нейтрализованной целлюлозной смеси при использовании пресса. Пресс может быть червячным прессом или другим типом пресса, известным для специалистов в соответствующей области техники. На данной стадии отделения нейтрализованную целлюлозную смесь, полученную на стадии a), разделяют на два потока, один содержит нейтрализованную целлюлозу, другой содержит фильтрат. Нейтрализованная целлюлоза характеризуется уровнем содержания сухого твердого вещества в диапазоне от 30% до 45%. Фильтрат непосредственно высвобождают в систему обработки сточных вод, значение pH фильтрата находится в диапазоне от pH 5 до pH 8, таким образом, отсутствует какая-либо потребность в подстраивании значения pH в результате титрования, как в существующих способах обработки.

[0058] На стадии c) нейтрализованную целлюлозу подщелачивают в результате добавления раствора гидроксида натрия

к нейтрализованной целлюлозе в реакторе до значения pH в диапазоне от pH 10 до pH 12 при температуре в диапазоне от 50°C до 100°C. В данных условиях уровень содержания лигнина, содержащегося в целлюлозе, может быть уменьшен до уровня содержания в диапазоне от 1% до 2,5% при расчете на совокупную массу целлюлозы.

[0059] На стадии d) подщелоченную целлюлозную смесь разделяют при использовании пресса. На данной стадии разделения подщелоченную целлюлозную смесь разделяют на два потока, один поток содержит подщелоченную целлюлозу, другой поток содержит жидкость, содержащую гидроксид натрия.

[0060] Подщелоченная целлюлоза характеризуется уровнем содержания сухого твердого вещества в диапазоне от 30% до 45% при расчете на совокупную массу подщелоченной целлюлозы. После стадии промывания данная подщелоченная целлюлоза может быть гидролизована под воздействием целлюлазы при высокой скорости превращения целлюлозы в глюкозу.

[0061] Жидкость, содержащая гидроксид натрия, может быть отправлена на рециркуляцию для нейтрализации органических кислот на стадии a).

#### **Производство чистого лигнина**

[0062] Данный аспект изобретения относится к способу отделения и очищения лигнина из лигниновой суспензии в результате осаждения и центрифугирования, включающему стадии:

a) отделения лигнина из лигниновой суспензии, полученной предварительной обработкой органическими кислотами растительного материала, в результате периодического или непрерывного центрифугирования и

b) очищения осажденного лигнина в центрифуге в результате множества нанесений промывного раствора на слой лигнина во время центрифугирования для получения множества центрифугатов и

c) извлечения первого центрифугата и второго центрифугата для использования при концентрировании гемицеллюлозного сока и

d) отправления третьего центрифугата для осаждения лигнина в концентрированной экстрагированной жидкости на рециркуляцию в лигниновую суспензию способа предварительной обработки органическими кислотами,

e) выгрузки лигнина из центрифуги.

[0063] Экстрагированную жидкость данного аспекта изобретения получают от существующих способов предварительной

обработки органическими кислотами, где гемицеллюлозу и лигнин, содержащиеся в растительных материалах, растворяют в растворах органических кислот, производным от которых является экстрагированная жидкость. Экстрагированную жидкость отделяют от смеси, экстрагированную жидкость, которая содержит целлюлозу, растворенную гемицеллюлозу, лигнин, минералы, органические кислоты, воду и другие неосновные составные части, концентрируют при использовании системы выпаривания для удаления части органических кислот и воды до уровня содержания сухого вещества в диапазоне от 55% до 65% при расчете на совокупную массу концентрированной экстрагированной жидкости.

**[0064]** В соответствии с настоящим изобретением оборудование для разделения представляет собой центрифугу, предпочтительно скребковую центрифугу, которая может функционировать в непрерывном или периодическом режимах. Центрифугу снабжают устройством для распыления, которое может равномерно распылять промывную воду на слой лигнина для получения чистого лигнина.

**[0065]** Как это иллюстрируется на фигуре 4, третий центрифугат со стадии в) смешивается с концентрированной экстрагированной жидкостью с образованием смеси, смесь подают в резервуар суспендирования, в котором смесь эмульгируют при использовании эмульгатора непрерывного или периодического действия для получения стабильной лигниновой суспензии. После этого лигниновую суспензию последовательно подают в центрифугу, вслед за этим центрифуга разделяет лигниновую суспензию при получении первого центрифугата и слоя лигнина. Первый центрифугат, который составляет от 10% до 60% от совокупного объема центрифугата, извлекают для последующей переработки при использовании блока производства гемицеллюлозного сока.

**[0066]** Устройство распыления доставляет промывную воду, которая может включать смесь из муравьиной кислоты, уксусной кислоты и воды, для обеспечения промывания слоя лигнина в режиме реального времени. В одном предпочтительном варианте осуществления центрифуга вращается непрерывно. При непрерывном вращении промывная вода может быть равномерно распылена на слое лигнина для обеспечения гомогенного очищения лигнина. Во время распыления примеси вымываются промывной водой, извлеченная промывная вода и примеси образуют второй центрифугат, который составляет от 10% до 30% (об.) от совокупного центрифугата. Центрифуга продолжает функционировать при одновременном

использовании последующих промываний для производства третьего и возможных последующих центрифугатов. Третий и последующие центрифугаты могут составлять от 10% до 50% (об.) от совокупного центрифугата. Сразу после удаления конечного центрифугата из центрифуги выгружают слой лигнина для получения чистого лигнина, содержащего от 90% до 99% (масс.) лигнина.

[0067] Промывная вода может содержать воду или смесь из муравьиной кислоты, уксусной кислоты и воды, где уровень содержания муравьиной кислоты в смеси находится в диапазоне от 0% до 30% при расчете на совокупную массу смеси, а уровень содержания уксусной кислоты в смеси находится в диапазоне от 0% до 20% при расчете на совокупную массу смеси. Смесь из муравьиной кислоты, уксусной кислоты и воды может представлять собой производное от извлеченных органических кислот из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, полученное при использовании блока перегонки кислот. В одном предпочтительном варианте осуществления начальная промывная вода, введенная в центрифугу, представляет собой производное от промывной воды, характеризующейся высоким уровнем содержания органических кислот. В некоторых вариантах осуществления вторая промывная вода, введенная в центрифугу, представляет собой производное от промывной воды, характеризующейся низким уровнем содержания кислот. В некоторых вариантах осуществления свежая вода включает промывную воду для методик третьего и любых последующих промываний в целях очищения слоя лигнина для получения чистого лигнина.

[0068] Первый центрифугат и второй центрифугат могут быть извлечены и доставлены в последующий блок производства гемицеллюлозного сока, в то время как третий и любой последующий центрифугат могут быть отправлены на рециркуляцию на стадию суспендирования лигнина в целях уменьшения потребления воды для начальной стадии осаждения лигнина, что, следовательно, обеспечивает и уменьшение потребления энергии в блоке производства гемицеллюлозного сока и извлечения органических кислот.

#### **Производство гемицеллюлозного сока**

[0069] Данный аспект изобретения относится к способу производства гемицеллюлозного сока в результате объединения выпаривания и отпаривания, включающему стадии:

а) введения гемицеллюлозной смеси, образованной из

растворенной гемицеллюлозы, органических кислот, воды и другого, произведенных в результате предварительной обработки органическими кислотами растительного материала, в систему многоступенчатого выпаривания и

b) выпаривания гемицеллюлозной смеси в установке для многоступенчатого выпаривания в целях получения концентрированного гемицеллюлозного сока, характеризующегося уровнем содержания сухого вещества в диапазоне от 40% до 70% (масс./масс.), и

c) удаления органических кислот из концентрированного гемицеллюлозного сока в отпарной колонне для получения гемицеллюлозного сока, где гемицеллюлозный сок содержит менее, чем 2% (масс./масс.) органических кислот.

[0070] Данное изобретение в своей основе имеет существующий способ предварительной обработки органическими кислотами растительных материалов, где используют смесь из муравьиной кислоты и уксусной кислоты или только муравьиную кислоту для растворения гемицеллюлозы и лигнина из лигноцеллюлозных растительных материалов исходного сырья после начальной стадии разделения, экстрагированную жидкость, которая содержит растворенную гемицеллюлозу, лигнин, органические кислоты, воду и другие неосновные составные части, отделяют от остающегося нерастворимого вещества (в основном содержащего целлюлозу).

[0071] После стадий осаждения, фильтрования и промывания лигнина лигнин удаляют из экстрагированной жидкости, остаток, известный под наименованием гемицеллюлозного сока, образован из растворенной гемицеллюлозы, органических кислот, воды и других неосновных растворимых в воде составных частей.

[0072] Растворенная гемицеллюлоза в гемицеллюложном соке в основном образована из ксилозы и арабинозы, которые могут быть использованы для производства этанола и других промышленных продуктов. Органические кислоты, остающиеся в гемицеллюложном соке, могут подавлять превращение ксилозы и арабинозы в этанол и другие промышленные продукты. В дополнение к этому, такие органические кислоты представляют собой потерю дорогостоящего реагента в общем способе предварительной обработки органическими кислотами. Данный аспект изобретения конкретно касается производства гемицеллюлозы, подходящей для использования при оптимальном превращении в этанол с минимальным количеством остаточных органических кислот при использовании способа,

который может обеспечивать одновременное извлечение таких органических кислот, присутствующих в гемицеллюлозном соке, в целях использования в способе предварительной обработки органическими кислотами.

[0073] Уровень содержания растворенной гемицеллюлозы в гемицеллюлозном соке находится в диапазоне от 2% до 20% при расчете на совокупную массу гемицеллюлозной смеси. Уровень содержания органических кислот в гемицеллюлозном соке находится в диапазоне от 10% до 30% при расчете на совокупную массу гемицеллюлозной смеси. Стадия а) настоящего изобретения характеризуется частичным выпариванием в системе многоступенчатого выпаривания органических кислот совместно с водой до уровня содержания сухого вещества в диапазоне от 40% до 70% при расчете на совокупную массу концентрированного гемицеллюлозного сока.

[0074] Многоступенчатое выпаривание может уменьшить потребление водяного пара/энергии для удаления органических кислот и концентрирования гемицеллюлозного сока. В некоторых вариантах осуществления многоступенчатое выпаривание характеризуется использованием систем от 2- до 4-ступенчатого выпаривания, как это демонстрируется на фигурах 6-8. В одном предпочтительном варианте осуществления в способе используют систему 3-ступенчатого выпаривания.

[0075] В некоторых вариантах осуществления многоступенчатое выпаривание органических кислот совместно с водой проводят при температуре в диапазоне от 60°C до 160°C в первой установке для ступенчатого выпаривания. В некоторых вариантах осуществления многоступенчатое выпаривание органических кислот совместно с водой проводят при температуре в диапазоне от 25°C до 60°C в последней установке для ступенчатого выпаривания.

[0076] В первой установке для выпаривания системы многоступенчатого выпаривания могут использовать вывод паров из верха отпарной колонны в качестве полного источника или в качестве частичного источника тепловой энергии. На каждой стадии системы многоступенчатого выпаривания вывод паров из верха предшествующей установки для выпаривания может быть использован в качестве тепловой энергии для приведения в действие следующей далее колонны в целях уменьшения общей энергии, требуемой для системы многоступенчатого выпаривания.

[0077] Как это демонстрируется на фигурах 6-8,

последовательно гемицеллюлозную смесь подают в первую установку для выпаривания и выгружают из первой установки для выпаривания.

[0078] После концентрирования гемицеллюлозного сока при использовании системы многоступенчатого выпаривания уровень содержания сухого вещества в концентрированном гемицеллюлозном соке, который выгружают из первой установки для выпаривания, находится в диапазоне от 40% до 70% от совокупной массы концентрированного гемицеллюлозного сока, вязкость концентрированного гемицеллюлозного сока находится в диапазоне от 200 мПа-сек до 1000 мПа-сек, для случая вязкости, большей, чем данный диапазон, дальнейшее удаление органических кислот в результате выпаривания для концентрированного гемицеллюлозного сока является чрезмерно затруднительным.

[0079] Данное изобретение, кроме того, характеризуется объединением системы многоступенчатого выпаривания с отпарной колонной. Концентрированный гемицеллюлозный сок, выгруженный из системы многоступенчатого выпаривания, подают в верхнюю пластину отпарной колонны. В отпарной колонне используют острый водяной пар в качестве среды, обеспечивающей удаление растворителя, для дальнейшего удаления органических кислот до уровня содержания, составляющего менее, чем 2% от совокупной массы отпаренного гемицеллюлозного сока.

[0080] Вывод паров из верха отпарной колонны может быть использован в качестве тепловой энергии в отношении первой установки для выпаривания системы многоступенчатого выпаривания.

[0081] Отпаренный гемицеллюлозный сок, выгруженный из куба отпарной колонны, используют в качестве конечного продукта, то есть, гемицеллюлозного сока, который может быть использован для производства этанола и других промышленных продуктов.

**Удаление воды из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды**

[0082] Данный аспект изобретения относится к способу извлечения органических кислот из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, в результате многоколонной перегонки, включающему

a) использование системы от двух- до пятиколонной перегонки для извлечения органических кислот и

b) подачу свежего водяного пара только в первую колонну системы многоколонной перегонки, в других колоннах в качестве тепловой энергии последовательно используют пары, высвобожденные

из предшествующей колонны, и

с) направление паров, высвобожденных из предшествующих колонн, в последующие колонны в качестве тепловой энергии таким образом, чтобы пары, высвобожденные из первой колонны, были бы поданы во вторую колонну, а пары, высвобожденные из второй колонны, были бы поданы в третью колонну, и так далее по каждой колонне системы перегонки, и

d) подачу одного или более потоков растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, в различные колонны в многоколонной системе в целях сбалансированного регулирования потребностей в энергии в отношении колонн, составляющих систему перегонки, и

e) подстраивание уровня содержания органических кислот в конденсате первой колонны для сведения к минимуму потребления свежего водяного пара и

f) отправление совокупных органических кислот и совокупных вод, выгруженных из системы многоколонной перегонки, на рециркуляцию.

**[0083]** В данном аспекте изобретения растворы органических кислот, характеризующиеся высоким уровнем содержания воды, являются производными от способа предварительной обработки органическими кислотами растительного материала. Обычно уровень содержания органических составляет более, чем 83% от совокупной массы раствора. Обычно ход способа предварительной обработки органическими кислотами и как следствие расположенных ниже по ходу технологического процесса стадий переработки целлюлозной волокнистой массы и производства лигнина и гемицеллюлозного сахара при относительно низкой температуре и атмосферном давлении приводит к отсутствию фурфурала, образованного в ходе полного способа предварительной обработки, а также к созданию четырех потоков растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды. В целях отправления органических кислот в потоках органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, на рециркуляцию в способ предварительной обработки органическими кислотами должен быть уменьшен уровень содержания воды.

**[0084]** Извлечение органических кислот из раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, при использовании перегонки требует очень больших вводов энергии. Поэтому существенным для внедрения

способа предварительной обработки органическими кислотами в коммерческое использование является уменьшение энергии, требуемой для извлечения органических кислот и отправления их на рециркуляцию.

**[0085]** В одном варианте осуществления изобретение характеризуется доведением до максимума коэффициента полезного действия по энергии в результате извлечения органических кислот из раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, при использовании системы от двух- до пятиколонной перегонки. В одном предпочтительном варианте осуществления используют систему четырехколонной перегонки.

**[0086]** Чем большим будет количество колонн, тем меньшее количество водяного пара/энергии будет потребляться системой перегонки. Однако, на количество колонн, составляющих систему перегонки, накладывают ограничение разницей температур между колоннами системы перегонки. Как это к своему удивлению эмпирически обнаружили заявители, для случая включения в систему более, чем пяти колонн, разница температур между колоннами является чрезмерно маленькой для использования паров, высвобожденных из предшествующей колонны в качестве водяного пара/энергии в отношении следующей далее колонны в последовательности.

**[0087]** После научного анализа подходящей для использования при извлечении органических кислот из раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, в данном способе может оказаться система от двух- до пятиколонной перегонки, с точки зрения эффективности и экономичности наиболее подходящей для использования является четырехколонная перегонка.

**[0088]** Обычно способы предварительной обработки органическими кислотами создают четыре потока растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, в соответствии с представленным выше описанием изобретения. Термин «раствор органических кислот, характеризующийся высоким уровнем содержания воды» обозначает то, что уровень содержания воды является более высоким, чем требуемый уровень содержания воды в растворе органических кислот, использованном для растворения растительных материалов в способе предварительной обработки органическими кислотами. Таким образом, для отправления органических кислот из четырех потоков органических кислот, характеризующихся высоким уровнем

содержания воды, на рециркуляцию должно быть удалено дополнительное количество воды, добавленное по ходу всех различных технологических стадий. В целях сведения к минимуму количества водяного пара/энергии, требуемого для извлечения органических кислот из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды, в результате многоколонной перегонки необходимо регулировать количество водяного пара/энергии, использованное для каждой колонны, таким образом, чтобы оно было бы подходящим для использования в отношении уровня содержания органических кислот в отдельной колонне в последовательности.

[0089] В изобретении используют два способа достижения этого. Во-первых, в результате подачи раствора органических кислот, характеризующегося наивысшим уровнем содержания воды, в последнюю колонну системы перегонки и подачи раствора органических кислот, характеризующегося наименьшим уровнем содержания воды, в первую колонну системы перегонки надлежащим образом направляют ввод энергии во всю систему. Во-вторых, регулирование уровня содержания органических кислот в конденсате, выгруженном из верха первой колонны, с доведением до значения в диапазоне от 0,5% до 10% от совокупной массы конденсата в результате подстраивания количества водяного пара/энергии, введенного в первую колонну, делает возможным сбалансированное регулирование потребления водяного пара/энергии по ходу полной системы перегонки. Конденсат, характеризующийся уровнем содержания органических кислот из первой колонны в диапазоне от 0,5% до 10%, может быть перенаправлен для использования на стадии осаждения лигнина способа производства лигнина.

[0090] В системе, описанной в данном случае, другие колонны в последовательности обычно производят конденсаты, характеризующиеся уровнем содержания органических кислот в диапазоне от 0,2% до 1% от совокупной массы вводимых конденсатов. Данные конденсаты могут быть отправлены на рециркуляцию в способ предварительной обработки для промывания лигнина и на другие стадии в способе производства лигнина.

[0091] В целях выдерживания оптимальной разницы температур между колоннами первую колонну эксплуатируют при температуре в диапазоне от 120°C до 175°C, последнюю колонну эксплуатируют при температуре в диапазоне от 50°C до 95°C.

[0092] Раствор органических кислот, выгруженный из куба первой колонны, характеризуется уровнем содержания воды в диапазоне от 5% до 15% при расчете на совокупную массу раствора органических кислот, раствор данных органических кислот может быть непосредственно повторно использован для способа предварительной обработки органическими кислотами на начальной стадии солубилизирования растительного материала исходного сырья.

#### Органическое удобрение

[0093] Данный аспект изобретения, изображенный на фигуре 14, относится к способу производства органического удобрения из барды, созданной из целлюлозы и гемицеллюлозного сока, включающему стадии:

a) отделения барды от целлюлозы и гемицеллюлозного сока, произведенных в результате предварительной обработки органическими кислотами растительного материала, при использовании декантатора для получения твердой фракции барды и разбавленной жидкой барды и

b) концентрирования разбавленной жидкой барды при использовании системы многоступенчатого выпаривания для получения концентрированной жидкой барды, где водяной пар для системы многоступенчатого выпаривания поставляется из паров, высвобожденных из сушилки на стадии d) способа и необязательно дополненных свежим водяным паром, и

c) смешивания твердой фракции и концентрированной жидкой барды для получения смеси и

d) высушивания смеси для получения органического удобрения, где пары, высвобожденные из сушилки, подают в систему многоступенчатого выпаривания в качестве тепловой энергии в отношении системы многоступенчатого выпаривания способа.

[0094] Изобретение имеет в своей основе существующий способ предварительной обработки органическими кислотами. В способе предварительной обработки раствор органических кислот используют в качестве экстракционного реагента для растворения основной части лигнина, гемицеллюлозы, солей (в основном солей калия и фосфата), белка и других компонентов лигноцеллюлозных растительных материалов. Смесь предварительной обработки разделяют на нерастворимую целлюлозную волокнистую массу и смесь из гемицеллюлозного сока и лигнина. Целлюлозную волокнистую массу высушивают для получения целлюлозы. Смесь из

гемицеллюлозного сока и лигнина разделяют на гемицеллюлозный сок (содержащий гемицеллюлозу, соли, белок и другие растворимые составные части) и лигнин. После гидролиза и сбраживания целлюлозы и гемицеллюлозного сока основную часть целлюлозы и гемицеллюлозы, включенной в гемицеллюлозный сок, превращают в этанол. После выделения этанола из сброженных целлюлозы и гемицеллюлозного сока в результате перегонки остаток сброженных целлюлозы и гемицеллюлозного сока выгружают из куба бражной колонны системы перегонки. Остаток представляет собой барду (побочный продукт способа).

[0095] Барда содержит множество питательных компонентов (белок, калий, фосфор, кальций, магний, натрий, алюминий и тому подобное) из лигноцеллюлозных материалов исходного сырья, а также дополнительных питательных компонентов, включающих дрожжи, вторичные метаболиты, произведенные в результате роста дрожжей во время сбраживания, и остаточные среды для роста дрожжей, включающие значительные количества азота, калия, фосфора и органических веществ. Такое вещество соответствует всем требованиям органического удобрения. Органические удобрения являются удобрениями, производными от вещества животного происхождения, экскрементов животных (навоза), экскрементов человека и вещества растительного происхождения (например, компоста и пожнивных остатков), в противоположность этому, основная часть удобрений, использованных в товарном сельскохозяйственном производстве, представляет собой химические удобрения, выделенные из минералов (например, фосфоритной горной породы) или произведенные в промышленности (например, аммиака). Органическое сельское хозяйство в качестве системы земледелия допускает использование определенных удобрений и почвоулучшителей и не допускает другого. Как органические, так и химические удобрения могут обеспечить получение значительных повышений урожайности растений, однако, органические удобрения демонстрируют наличие более полных профилей минералов и не могут стимулировать возникновение того типа ущерба для почвы, который может быть причинен химическими удобрениями. Органические удобрения представляют собой важное развивающееся направление для сельского хозяйства.

[0096] В данном способе, раскрытом в данном случае в одном варианте осуществления, для производства органического удобрения используются отходы сельского хозяйства в качестве материалов

исходного сырья и барды, произведенная отчасти в результате гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы, извлеченных из отходов сельского хозяйства, и сбраживания сахаров, высвобожденных в результате гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы под воздействием дрожжей.

[0097] Способ характеризуется получением барды из куба бражной колонны системы перегонки этанола. Уровень содержания сухого вещества находится в диапазоне от 2% до 20% при расчете на совокупную массу барды. В одном варианте осуществления для разделения барды на твердую фракцию и фракцию разбавленной жидкой барды используют центрифугу. В одном предпочтительном варианте осуществления центрифуга является декантаторной центрифугой.

[0098] После разделения уровень содержания сухого вещества в твердой фракции находится в диапазоне от 20% до 45% при расчете на совокупную массу твердой части барды. Уровень содержания сухого вещества во фракции разбавленной жидкой барды находится в диапазоне от 1% до 15% при расчете на совокупную массу разбавленной жидкой барды.

[0099] Разбавленная жидкая фракция может быть сконцентрирована при использовании системы многоступенчатого выпаривания. Система многоступенчатого выпаривания может включать систему от 4- до 6-ступенчатого выпаривания. В одном предпочтительном варианте осуществления многоступенчатое выпаривание соответствует системе 5-ступенчатого выпаривания. В системе многоступенчатого выпаривания пары, высвобожденные из верха предшествующей установки для выпаривания, используют в качестве тепловой энергии в отношении следующей далее установки для выпаривания в целях сведения к минимуму совокупной энергии в отношении системы многоступенчатого выпаривания. Разбавленную жидкую барду подают в последнюю установку для выпаривания системы многоступенчатого выпаривания и выгружают из первой установки для выпаривания системы многоступенчатого выпаривания. Систему многоступенчатого выпаривания реализуют при температуре в диапазоне от 30°C до 150°C.

[00100] После концентрирования уровень содержания сухого вещества в концентрированной жидкой барде находится в диапазоне от 28% до 45% при расчете на совокупную массу концентрированной жидкой барды.

[00101] Конденсат паров, отделенных в системе

многоступенчатого выпаривания, который получают на стадии b), может быть повторно использован в качестве технологической воды.

[00102] Твердую часть и концентрированную жидкую барду подают в смеситель, где две части смешивают для получения смеси из твердой фракции и концентрированной разбавленной барды. Смесь из твердой части и концентрированной разбавленной барды высушивают при использовании сушилки, предпочтительно трубчатой сушилки, для получения органического удобрения. Сушилку эксплуатируют при температуре в диапазоне от 80°C до 160°C. Уровень содержания сухого твердого вещества в органическом удобрении находится в диапазоне от 50% до 80% при расчете на совокупную массу органического удобрения. Пары, высвобожденные из сушилки, могут быть поданы в систему многоступенчатого выпаривания барды в целях получения тепловой энергии в отношении системы многоступенчатого выпаривания. После высушивания смесь из твердой части и концентрированной жидкой барды высушивают, и данная высушенная смесь может быть использована в качестве органического удобрения.

[00103] Органическое удобрение содержит органическое вещество, белок, калиевые соли, фосфат, минеральное вещество и другое. Уровень содержания органического вещества в органическом удобрении находится в диапазоне от 30% до 65% при расчете на совокупное сухое вещество органического удобрения. Совокупный уровень содержания питательного вещества (при расчете исходя из формулы в виде питательное вещество=азот+пятиокись фосфора+оксид калия) в органическом удобрении находится в диапазоне от 5% до 30% при расчете на совокупное сухое вещество в органическом удобрении. Значение pH для органического удобрения находится в диапазоне от 5,5 до 8,5. Уровень содержания воды в органическом удобрении находится в диапазоне от 20% до 50% при расчете на совокупную массу органического удобрения.

#### ПРИМЕРЫ

##### Пример 1

#### Извлечение органической кислоты из целлюлозных волокнистых масс

[00104] В качестве лигноцеллюлозного материала исходного сырья использовали кукурузную солому. Целлюлозную волокнистую массу получали в соответствии со способом предварительной обработки органическими кислотами. Композиция органических кислот представляет собой муравьиную кислоту 26%, уксусную

кислоту 59% и 15% воды, температура составляет 103°C, время сольватации составляет 240 минут. После отделения целлюлозную волокнистую массу отделяют от жидкой фракции.

[00105] Извлекали приблизительно 5 кг целлюлозной волокнистой массы, уровень содержания сухого вещества составлял 38,0%, уровень содержания органических кислот составлял 49,5%, и уровень содержания воды составлял 12,5%, при расчете на совокупную массу целлюлозной волокнистой массы. Целлюлозную волокнистую массу подавали в сушилку для получения высушенной целлюлозной волокнистой массы, температура высушивания составляла 120°C. После высушивания уровень содержания органических кислот в высушенной целлюлозной волокнистой массе составлял 5,5%.

[00106] Высушенную целлюлозную волокнистую массу вводили в установку для удаления растворителя с расходом при загрузке 200 г/мин, в куб установки для удаления растворителя вводят острый водяной пар, температура водяного пара составляла 120°C, и расход при загрузке острого водяного пара в установку для удаления растворителя составлял 14,1 г/мин. Целлюлозную волокнистую массу, подвергнутую удалению растворителя, выгружали из установки для удаления растворителя.

[00107] Уровень содержания органических кислот в целлюлозной волокнистой массе, подвергнутой удалению растворителя, составлял 1,8% при расчете на совокупную массу целлюлозной волокнистой массы, подвергнутой удалению растворителя.

[00108] В условиях подобных условиям, описанным выше, получали вторую целлюлозную волокнистую массу, производную от кукурузной соломы. Однако, в данном опыте температура сушилки была несколько меньшей (110°C), в то время как расход водяного пара в установке для удаления растворителя увеличивали до 26,3 г/мин. Подвергнутая удалению растворителя целлюлозная волокнистая масса, произведенная в данных условиях, характеризовалась уровнем содержания органических кислот 1,95%.

[00109] В третьем исследовании в качестве лигноцеллюлозного материала исходного сырья использовали пшеничную солому и в соответствии с описанным выше способом предварительной обработки органическими кислотами получали целлюлозную волокнистую массу.

[00110] Извлекали приблизительно 5 кг целлюлозной волокнистой массы, уровень содержания сухого вещества составлял

37,5%, уровень содержания органических кислот составлял 50,2%, и уровень содержания воды составлял 12,3%, при расчете на совокупную массу целлюлозной волокнистой массы. Целлюлозную волокнистую массу подавали в сушилку для получения высушенной целлюлозной волокнистой массы, температура высушивания составляла 115°C. После высушивания уровень содержания органических кислот в полученной высушенной целлюлозной волокнистой массе составлял 6,7%.

[00111] Высушенную целлюлозную волокнистую массу вводили в установку для удаления растворителя с расходом при загрузке 200 г/мин, в куб установки для удаления растворителя вводят острый водяной пар, температура водяного пара составляла 120°C, и расход при загрузке острого водяного пара в установку для удаления растворителя составлял 16,8 г/мин. Целлюлозную волокнистую массу, подвергнутую удалению растворителя, выгружали из установки для удаления растворителя.

[00112] Подвергнутая удалению растворителя целлюлозная волокнистая масса, произведенная в данных условиях, характеризовалась уровнем содержания органических кислот 1,91%.

[00113] Эти данные обобщенно представлены в таблице 1.

[00114] **Таблица 1.** Уровень содержания органических кислот в целлюлозных волокнистых массах

	Целлюлозная волокнистая масса			Высушен ная целлюло зная волокни стая масса	Целлюлозна я волокниста я масса, подвергнут ая удалению растворите ля	Острый водяно й пар
	Уровен ь содерж ания сухого вещест ва (%)	Урове нь содер жания органич еск их	Урове нь содер жания воды (%)	Уровень содержа ния органич еских кислот (%)	Уровень содержания органическ их кислот (%)	Расход (г/мин )

		кислота (%)				
Кукурузная солома	38	49,5	12,5	5,5	1,80	14,1
Кукурузная солома	38	49,5	12,5	8,0	1,95	26,3
Пшеничная солома	37,5	50,2	12,3	6,7	1,91	16,8

**Пример 2****Обработка для нейтрализации и подщелачивания целлюлозы****ОБРАЗЕЦ 1****Способ А:**

[00115] Изначально в реактор подавали 0,4 кг целлюлозы (уровень содержания лигнина составлял 4,1%, и уровень содержания органических кислот составлял 1,56%), запускали перемешивающее устройство и значение pH подстраивали, доводя до 12 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 60 минут.

[00116] При завершении реакции потреблялось 9,16 г гидроксида натрия, и уровень содержания лигнина в обработанной целлюлозе составлял 1,89%.

**Способ В:**

[00117] На начальной стадии нейтрализации первого прогона переработки в реактор подавали 0,4 кг целлюлозы (уровень содержания лигнина составлял 4,1%, и уровень содержания органических кислот составлял 1,56%), запускали перемешивающее устройство и значение pH подстраивали, доводя до pH 6,5 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. По завершении данной реакции целлюлозную смесь фильтровали и прессовали.

[00118] На стадии подщелачивания нейтрализованную целлюлозу добавляют в реактор для подщелачивания, запускают перемешивающее устройство и значение pH подстраивали, доводя до pH 12 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру

реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. Для выдерживания значения рН на уровне рН 12 по мере надобности добавляли гидроксид натрия. По истечении 30 минут подщелоченную целлюлозную смесь фильтровали и прессовали для получения жидкости, содержащей гидроксид натрия, и подщелоченной целлюлозы. Жидкость, содержащая гидроксид натрия, может быть повторно использована на стадии нейтрализации во второй (последующей) операции переработки.

[00119] На втором прогоне переработки в реактор для нейтрализации подают 0,4 кг целлюлозы (при уровне содержания лигнина 4,1% и уровне содержания органических кислот 1,56%), запускают перемешивающее устройство и для подстраивания значения рН с доведением до рН 6,8 используют содержащую гидроксид натрия жидкость, извлеченную со стадии подщелачивания первого прогона переработки, температуру реактора выдерживают на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. По завершении данной реакции целлюлозную смесь фильтровали и прессовали.

[00120] Стадия подщелачивания на втором (и последующем) прогоне переработки включает то же самое, что и стадии, описанные в первом раунде. Важно то, что содержащая гидроксид натрия жидкость, извлеченная после фильтрования и прессования подщелоченной целлюлозы, может быть повторно использована на стадии нейтрализации при последующей операции переработки. Во втором раунде переработки, используемом гидроксид натрия, извлеченный с первого раунда, совокупный потребленный гидроксид натрия составлял 4,58 г, уровень содержания лигнина в обработанной целлюлозе составлял 1,85%.

## **ОБРАЗЕЦ 2**

### **Способ А:**

[00121] Изначально в реактор подавали 0,4 кг целлюлозы (уровень содержания лигнина составлял 3,6%, и уровень содержания органических кислот составлял 2,68%), запускали перемешивающее устройство и значение рН подстраивали, доводя до 12 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 60 минут.

[00122] При завершении реакции потреблялось 12,4 г гидроксида натрия, и уровень содержания лигнина в обработанной целлюлозе составлял 1,56%.

**Способ В:**

[00123] На начальной стадии нейтрализации первого прогона переработки в реактор подавали 0,4 кг целлюлозы (уровень содержания лигнина составлял 3,6%, и уровень содержания органических кислот составлял 2,68%), запускали перемешивающее устройство и значение рН подстраивали, доводя до рН 6,5 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. По завершении данной реакции целлюлозную смесь фильтровали и прессовали.

[00124] На стадии подщелачивания нейтрализованную целлюлозу добавляют в реактор для подщелачивания, запускают перемешивающее устройство и значение рН подстраивали, доводя до рН 12 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. Для выдерживания значения рН на уровне рН 12 по мере надобности добавляли гидроксид натрия. По истечении 30 минут подщелоченную целлюлозную смесь фильтровали и прессовали для получения жидкости, содержащей гидроксид натрия, и подщелоченной целлюлозы. Жидкость, содержащая гидроксид натрия, может быть повторно использована на стадии нейтрализации в последующих операциях переработки.

[00125] На втором прогоне переработки в реактор для нейтрализации подают 0,4 кг целлюлозы (при уровне содержания лигнина 4,1% и уровне содержания органических кислот 2,68%), запускают перемешивающее устройство и для подстраивания значения рН с доведением до рН 6,8 используют содержащую гидроксид натрия жидкость, извлеченную со стадии подщелачивания первого прогона переработки, температуру реактора выдерживают на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. По завершении данной реакции целлюлозную смесь фильтровали и прессовали.

[00126] Стадия подщелачивания на втором (последующем) прогоне переработки включает те же самые стадии, описанные в первом раунде. Важно то, что содержащая гидроксид натрия жидкость, извлеченная после фильтрования и прессования подщелоченной целлюлозы, может быть повторно использована на стадии нейтрализации при последующей операции переработки. Во втором раунде переработки, используемом гидроксид натрия,

извлеченный с первого раунда, совокупный потребленный гидроксид натрия составлял 7,87 г, уровень содержания лигнина в обработанной целлюлозе составлял 1,58%.

### **ОБРАЗЕЦ 3**

#### **Способ А:**

[00127] Изначально в реактор подавали 0,4 кг целлюлозы (уровень содержания лигнина составлял 3,8%, и уровень содержания органических кислот составлял 4,52%), запускали перемешивающее устройство и значение pH подстраивали, доводя до pH 12 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 60 минут.

[00128] При завершении реакции потреблялось 17,9 г гидроксида натрия, и уровень содержания лигнина в обработанной целлюлозе составлял 1,66%.

#### **Способ В:**

[00129] На начальной стадии нейтрализации первого прогона переработки в реактор подавали 0,4 кг целлюлозы (уровень содержания лигнина составлял 3,8%, и уровень содержания органических кислот составлял 4,52%), запускали перемешивающее устройство и значение pH подстраивали, доводя до 6,5 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. По завершении данной реакции целлюлозную смесь фильтровали и прессовали.

[00130] На стадии подщелачивания нейтрализованную целлюлозу добавляют в реактор для подщелачивания, запускают перемешивающее устройство и значение pH подстраивали, доводя до pH 12 при использовании раствора гидроксида натрия, что приводило к добавлению 3,34 л дополнительного количества воды. Температуру реактора выдерживали на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. Для выдерживания значения pH на уровне pH 12 по мере надобности добавляли гидроксид натрия. По истечении 30 минут подщелоченную целлюлозную смесь фильтровали и прессовали для получения жидкости, содержащей гидроксид натрия, и подщелоченной целлюлозы. Жидкость, содержащая гидроксид натрия, может быть повторно использована на стадии нейтрализации в последующих операциях переработки.

[00131] На втором (последующем) прогоне переработки в реактор для нейтрализации подают 0,4 кг целлюлозы (при уровне содержания лигнина 3,8% и уровне содержания органических кислот 4,52%), запускают перемешивающее устройство и для подстраивания значения pH с доведением до pH 7,1 используют содержащую гидроксид натрия жидкость, извлеченную со стадии подщелачивания первого прогона переработки, температуру реактора выдерживают на уровне 80°C и реакцию продолжали на протяжении 30 минут. По завершении данной реакции целлюлозную смесь фильтровали и прессовали.

[00132] Стадия подщелачивания на втором (последующем) прогоне переработки включает те же самые стадии, описанные в первом раунде. Важно то, что содержащая гидроксид натрия жидкость, извлеченная после фильтрования и прессования подщелоченной целлюлозы, может быть повторно использована на стадии нейтрализации при последующей операции переработки. Во втором раунде переработки, использующем гидроксид натрия, извлеченный с первого раунда, совокупный потребленный гидроксид натрия составлял 13,3 г, уровень содержания лигнина в обработанной целлюлозе составлял 1,63%.

[00133] Эти данные для образцов обобщенно представлены в таблице 2.

[00134] **Таблица 2.** Потребление гидроксида натрия для обработки целлюлозы

	Целлюлоза			Потребление гидроксида натрия		
	Уровень содержания кислоты до обработки (%)	Уровень содержания лигнина до обработки (%)	Уровень содержания лигнин после обработки (%)	Потребление гидроксида натрия для плана А (г)	Потребление гидроксида натрия для плана В (г)	Доля сокращения (%)
Образец 1	1,56	4,1	1,85	9,16	4,58	50,0%

Образец 2	2,68	3,6	1,56	12,4	7,87	36,5%
Образец 3	4,52	3,8	1,63	17,9	13,3	25,7%

### Пример 3

#### Производство лигнина

[00135] Экстрагированную жидкость получали из способа предварительной обработки органическими кислотами, где композиция органических кислот при предварительной обработке содержит муравьиную кислоту 26%, уксусную кислоту 59% и воду 15%. Температура предварительной обработки составляла 103°C, и продолжительность экстрагирования при предварительной обработке составляла 240 минут. После отделения экстрагированную жидкость отделяли от твердой фракции, экстрагированную жидкость концентрировали в результате выпаривания и получали концентрированную экстрагированную жидкость. Уровень содержания сухого вещества в концентрированной экстрагированной жидкости составлял 60,1%, и уровень содержания лигнина составлял 29,5% (другие компоненты концентрированной экстрагированной жидкости перечисляются в таблице 3)

[00136] 1,40 кг концентрированной экстрагированной жидкости объединяли с равной массой свежей воды (1,40 кг) и использовали эмульгатор (лабораторный эмульгатор SHW300R, Shanghai Shenghaiwei Electric Instruments Co., Ltd.), эксплуатируемый при 7500 об./мин на протяжении приблизительно 30 мин, для производства лигниновой суспензии. Лигниновую суспензию вводили в центрифугу, центрифугировали на протяжении 5 мин и получали первый центрифугат (2,05 кг жидкости) и слой твердого лигнина. Первый центрифугат из центрифуги удаляли.

[00137] 1,94 кг промывной воды подавали в устройство для распыления в целях промывания слоя лигнина в центрифуге. Промывная вода в методике включает воду и смеси из муравьиной кислоты, уксусной кислоты и воды. При подаче промывной воды в центрифугу использовали начальную загрузку в 0,54 кг промывной воды, характеризующейся высоким уровнем содержания органических кислот и демонстрирующей уровень содержания органических кислот 5,92%, второе промывание включало 1,00 промывной воды, характеризующейся низким уровнем содержания органических кислот, где уровень содержания органических кислот составлял 0,8%, и, в

заклучение, как это было обнаружено, промывание, включающее 0,40 кг свежей воды, обеспечивало достаточное промывание слоя лигнина для получения чистого лигнина.

[00138] После начального центрифугирования и выгрузки начального центрифугата центрифуга продолжала функционировать на протяжении 5 мин, в течение данного времени проводили первое промывание водой, характеризующейся высоким уровнем содержания органических кислот, и получали второй центрифугат (0,54 кг). Центрифугу эксплуатировали на протяжении еще 5 мин, и в течение данного времени проводили второе промывание водой, характеризующейся низким уровнем содержания органических кислот, и получали третий центрифугат в 1,40 кг. После последующего третьего промывания свежей водой получали слой лигнина, составляющий 0,75 кг. Извлекали первый центрифугат и второй центрифугат, которые могут быть включены в операции последующих блоков производства гemicеллюлозного сока. Сухой лигнин выгружали из центрифуги, и степень чистоты лигнина согласно определению составляла 98,1% (компоненты лигнина на каждой ступени операции демонстрируются в таблице 3).

[00139] **Таблица 3.** Компоненты концентрированной экстрагированной жидкости, промывных вод и лигнина (I)

	Концентрированная экстрагированная жидкость	Промывная вода			Лигнин	Степень чистоты сухого лигнина
		В-вода	Н-вода	H <sub>2</sub> O		
Лигнин	29,54%				55,00%	98,1%
H <sub>2</sub> O	5,11%	94,09%	99,20%	100,00%	43,96%	
Целлюлоза	3,00%				0,03%	
Ксилан	8,70%				0,10%	
Минерал	6,07%				0,07%	
Другое	12,75%				0,14%	
Уксусная кислота	23,75%	5,87%	0,80%		0,57%	

Муравьиная кислота	11,08%	0,05%			0,13%	
Совокупная примесь	65,35%	5,92%	0,80%		1,04%	

Обратите внимание: примеси включают целлюлозу, ксилан, следы минерала, уксусную кислоту и муравьиную кислоту.

[00140] Третий центрифугат (1,40 кг) из вышеупомянутых отправляли на рециркуляцию для использования в качестве разбавителя концентрированной экстрагированной жидкости в целях производства лигниновой суспензии при использовании лабораторного эмульгатора SHW300R в соответствии с представленным выше описанием изобретения. Полученную лигниновую суспензию вводили в центрифугу, а центрифугу эксплуатировали в соответствии с представленным выше описанием изобретения для получения слоя лигнина, составляющего приблизительно 0,75 кг.

[00141] При данной операции первое промывание включало 0,54 кг промывной воды, характеризующейся высоким уровнем содержания органических кислот, в которой уровень содержания органических кислот составлял приблизительно 10%. Второе промывание включало 1,00 кг промывной воды, характеризующейся низким уровнем содержания органических кислот, в которой уровень содержания органических кислот составлял приблизительно 2%, и при этом конечное промывание включало 0,40 кг свежей воды. Все операции и условия для центрифуги реализовали в соответствии с представленным выше описанием изобретения. Как и прежде, первый и второй центрифугаты могут быть отправлены на рециркуляцию для использования в операциях последующих блоков производства гемицеллюлозного сока. В конце операции лигнин выгружают из центрифуги. В данном случае степень чистоты лигнина составляла 97,2% (компоненты лигнина на каждой ступени операции демонстрируются в таблице 4).

[00142] **Таблица 4.** Компоненты концентрированной экстрагированной жидкости, промывных вод и лигнина (II)

	Концентрированная экстрагированная	Промывная вода			Лигнин	Степень чистоты сухого лигнина
		В-вода	Н-вода	H <sub>2</sub> O		

	<b>ЖИДКОСТЬ</b>					
Лигнин	29,54%				55,00%	97,2%
H <sub>2</sub> O	5,11%	90,00%	98,00%	100,00%	43,40%	
Целлюлоза	3,00%				0,04%	
Ксилан	8,70%				0,12%	
Минерал	6,07%				0,08%	
Другое	12,75%				0,17%	
Уксусная кислота	23,75%	9,92%	2,00%		1,03%	
Муравьиная кислота	11,08%	0,08%			0,15%	
Совокупная примесь	65%	10%	2%	0%	2%	

Обратите внимание: примеси включают целлюлозу, ксилан, следы минерала, уксусную кислоту и муравьиную кислоту. В-вода указывает на промывную воду, характеризующуюся высоким уровнем содержания органических кислот, а Н-вода указывает на промывную воду, характеризующуюся низким уровнем содержания органических кислот.

[00143] Опять-таки, третий центрифугат (1,40 кг) от операции, описанной выше, отправляли на рециркуляцию для разбавления концентрированной экстрагированной жидкости в целях производства лигниновой суспензии в результате обработки при использовании лабораторного эмульгатора SHW300R. Полученную лигниновую суспензию вводили в центрифугу, а центрифугу эксплуатировали в соответствии с представленным выше описанием изобретения для получения слоя лигнина.

[00144] При данной операции первое промывание включало 0,54 кг промывной воды, характеризующейся высоким уровнем содержания органических кислот, в которой уровень содержания органических кислот составлял 5,92. Второе промывание включало 1,00 кг промывной воды, характеризующейся низким уровнем содержания органических кислот, в которой уровень содержания органических кислот составлял 0,8%, и при этом конечное промывание включало 0,79 кг свежей воды. Все операции и условия для центрифуги реализовали в соответствии с представленным выше описанием

изобретения. Как и прежде, первый и второй центрифугаты могут быть отправлены на рециркуляцию для использования при операциях последующих блоков производства гемицеллюлозного сока. В конце операции лигнин выгружают из центрифуги. В данном случае степень чистоты лигнина составляла 98,8% (компоненты лигнина на каждой ступени операции демонстрируются в таблице 5).

[00145] **Таблица 5.** Компоненты концентрированной экстрагированной жидкости, промывных вод и лигнина (III)

	Концентрированная экстрагированная жидкость	Промывная вода			Лигнин	Степень чистоты сухого лигнина
		В-вода	Н-вода	H <sub>2</sub> O		
Лигнин	29,54%				55,00%	98,8%
H <sub>2</sub> O	5,11%	94,09%	99,20%	100,00%	44,34%	
Целлюлоза	3,00%				0,02%	
Ксилан	8,70%				0,06%	
Минерал	6,07%				0,04%	
Другое	12,75%				0,09%	
Уксусная кислота	23,75%	5,87%	0,80%		0,36%	
Муравьиная кислота	11,08%	0,05%			0,08%	
Совокупная примесь	65,35%	5,92%	0,80%		0,66%	

Обратите внимание: примеси включают целлюлозу, ксилан, следы минерала, уксусную кислоту и муравьиную кислоту. В-вода указывает на промывную воду, характеризующуюся высоким уровнем содержания органических кислот, а Н-вода указывает на промывную воду, характеризующуюся низким уровнем содержания органических кислот.

#### Пример 4

#### Переработка гемицеллюлозного сока

[00146] Концентрированную гемицеллюлозную смесь получали из начальной гемицеллюлозной смеси, содержащей растворенную гемицеллюлозу, органические кислоты, воду и другие растворимые

составные части (уровень содержания сухого вещества 16,4%, 6,0% муравьиной кислоты, 14,4% уксусной кислоты и 63,2% воды), при использовании установки для выпаривания (диаметром в 100 мм, высотой в 2 м), использующей глухой водяной пар при нагревании установки для выпаривания в целях выпаривания органических кислот и воды из гемицеллюлозной смеси.

[00147] Расход гемицеллюлозной смеси при подаче в установку для выпаривания составлял 10,0 кг/час при расходе глухого водяного пара 6,2 кг/час им температуре выпаривания 90°C, что производило расход концентрированной гемицеллюлозной смеси 2,96 кг/час. Уровень содержания сухого вещества в концентрированной гемицеллюлозной смеси, произведенной в данных условиях, составлял 55,6%. Уровень содержания кислот в концентрированной гемицеллюлозной смеси составлял 16,5%.

[00148] Подача получающейся в результате концентрированной гемицеллюлозной смеси в верх отпарной колонны (100 мм в диаметре, 2,5 м в высоту) и подача острого водяного пара в куб отпарной колонны исполняли функцию частичного отпаривания органических кислот, присутствующих в концентрированной гемицеллюлозной смеси, с их переходом в острый водяной пар. Это производит отпаренную гемицеллюлозную смесь. Подстраивание технических характеристик отпаривания к расходу острого водяного пара 1,51 кг/час и температуре острого водяного пара 105°C производило расход отпаренной гемицеллюлозной смеси 2,46 кг/час. Уровень содержания сухого вещества в отпаренной гемицеллюлозной смеси составлял 60,4%. Уровень содержания кислот в отпаренной гемицеллюлозной смеси составлял 1,64%.

[00149] Моделирование способа выпаривания и отпаривания при использовании программного обеспечения Aspen Plus (Aspen Technology, Inc., Massachusetts, USA) сделало возможным исследование нескольких различных эксплуатационных параметров исходя из регрессии паро-жидкостного равновесия при использовании экспериментальных данных, описанных выше.

[00150] При использовании описанных выше модельных параметров условия и эксплуатационные характеристики для систем 2-, 3- и 4-ступенчатого выпаривания и отпаривания моделировали для концентрирования гемицеллюлозной смеси, содержащей растворенную гемицеллюлозу, органические кислоты и воду и другие составные части.

[00151] Карты технологических процессов для системы 2-, 3-

и 4-ступенчатого выпаривания и отпаривания, сконструированные для использования программным обеспечением Aspen Plus, демонстрируются, соответственно, на фигурах 6-8. В данных моделях в отношении гемицеллюлозной смеси (21), содержащей растворенную гемицеллюлозу, органические кислоты, воду и другие составные части, проводят выпаривание при использовании установки для выпаривания II и установки для выпаривания I и получают концентрированный гемицеллюлозный сок (22). Концентрированный гемицеллюлозный сок (22) подают в верх отпарной колонны (102), свежий водяной пар (26) подают в куб отпарной колонны (102) и получают отпаренный гемицеллюлозный сок (24). Пары, выгруженные из верха отпарных колонн, и дополнительный свежий водяной пар (27) используют в качестве источника тепла в отношении установки для выпаривания I, а пары, выгружаемые из верха отпарной колонны, и дополнительный свежий водяной пар (27), которые конденсируются в установке для выпаривания I, извлекают в качестве сконденсированной кислоты II (25). Пары из установки для выпаривания I используют в качестве источника тепла в отношении установки для выпаривания II, в то время как пары из установки для выпаривания I, которые конденсируются в установке для выпаривания II, исполняют функцию сконденсированной кислоты I (23). Тот же самый сценарий, задействующий использование паров, изначально извлеченных из отпарной колонны в установку для выпаривания I, и паров, извлеченных из установки для выпаривания I и исполняющих функцию источника тепла в отношении установки для выпаривания II, распространяется на системы, которые включают дополнительные блоки установок для многоступенчатого выпаривания, как это иллюстрируются на фигуре 7 в отношении системы установки для 3-ступенчатого выпаривания и на фигуре 8 в отношении системы установки для 4-ступенчатого выпаривания, на фигуре 7 в отношении системы установки для 3-ступенчатого выпаривания отсутствует потребность в свежем паре, количество паров (28) из отпарной колонны, большее, чем количество паров, требуемое в отношении системы установки для 4-ступенчатого выпаривания, выгружают из верха отпарной колонны и используют для другой системы.

[00152] Приведенные ниже таблицы представляют множество наблюдаемых и прогнозируемых параметров в отношении каждой из систем установок для многоступенчатого выпаривания, описанных в

настоящем документе.

[00153] **Таблица 6.** Наблюдаемые вводы для моделей систем выпаривания

	Расход (тн/час)	Уровень содержания сухого вещества (%)	Уровень содержания муравьиной кислоты (%)	Уровень содержания уксусной кислоты (%)	Уровень содержания воды (%)
Гемицеллюлозная смесь	12,0	16,4%	6,0%	14,4%	63,2%

[00154] **Таблица 7.** Наблюдаемые технические характеристики отпаренного гемицеллюлозного сока

Ступени выпаривания	Расход (тн/час)	Уровень содержания сухого вещества (%)	Уровень содержания совокупных кислот (%)	Уровень содержания воды (%)
2	3,27	60,2%	0,53%	39,27%
3	3,25	60,5%	1,65%	37,85%
4	3,27	60,1%	0,93%	38,97%

[00155] **Таблица 8.** Прогнозируемое потребление водяного пара в системах выпаривания и отпаривания

	2 ступени	3 ступени	4 ступени
Потребление водяного пара при отпаривании (тн/час)	3,85	2,75	3,23
Потребление водяного пара при выпаривании (тн/час)	3,85	2,63	2,01
Избыточный водяной пар (тн/час)	0	0,12	1,22

[00156] **Таблица 9.** Прогнозируемая площадь поверхности теплообмена для систем выпаривания

	2 ступени	3 ступени	4 ступени
Совокупная площадь	887	137	226

поверхности теплообмена (м <sup>2</sup> )		7	9
---	--	---	---

### Пример 5

#### Извлечение органических кислот из растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды

[00157] Раствор органических кислот, характеризующийся высоким уровнем содержания воды, (27,6% муравьиной кислоты, 51,5% уксусной кислоты и 20,9% воды) подавали в колонну перегонки (90 мм в диаметре, 3 м в высоту, насадочная колонна), эксплуатируемую при тепловой нагрузке 12,6 МДж/час, флегмовом числе 13,0, давлении 1 атмосфера, расходе 4,0 кг/час. В данных условиях при расходе 0,41 кг/час производят конденсат паров, высвобожденных из верха колонны, который содержит 0,27% муравьиной кислоты, 4,07% уксусной кислоты и 95,66% воды. Перегнанный раствор органических кислот, который выгружают из куба колонны, получают при расходе 3,59 кг/час, и он содержит 30,7% муравьиной кислоты, 56,9% уксусной кислоты и 12,4% воды.

[00158] Моделирование данного способа при использовании программного обеспечения Aspen Plus, использующего параметры, описанные выше, делает возможным моделирование систем перегонки, включающих 2, 3, 4 и 5 колонн для отделения воды от растворов органических кислот, характеризующихся высоким уровнем содержания воды. Карты технологических процессов, произведенные при использовании моделирующего программного обеспечения, демонстрируются на фигурах 10-13, соответственно, для систем 2-колонной, 3-колонной, 4-колонной и 5-колонной перегонки.

[00159] Композиции органических кислот для различных потоков вводов характеризующихся высоким уровнем содержания воды растворов органических кислот, имеющих своим происхождением способы предварительной обработки органическими кислотами, перечисляются в таблице 10.

[00160] **Таблица 10.** Композиция органической кислоты для вводов в системы многоколонной перегонки

Поток	Расход (кг/час)	Уровень содержания муравьиной кислоты (%)	Уровень содержания уксусной кислоты (%)	Уровень содержания воды (%)
1	471,3	27,6%	49,1%	23,3%
2	270,7	5,8%	15,2%	79,0%
3	80,6	7,6%	17,4%	75,0%
4	12,8	9,9%	18,9%	71,2%

Обратите внимание: Обозначение потока соответствует тому, что изображается на фигуре 10 и описывается ниже.

[00161] Базовый способ перегонки для системы 2-колонной перегонки иллюстрируется на фигуре 10. Три из четырех потоков вводов подают в первую колонну перегонки (201). Данные потоки являются производными от стадии выпаривания гемицеллюлозного сока (2), стадии отпаривания гемицеллюлозного сока (3) и раствора органических кислот, характеризующегося высоким уровнем содержания воды, со стадии установки для удаления растворителя переработки целлюлозной волокнистой массы (4). Конденсат паров (7), выгруженных из верха первой колонны (201), может быть извлечен для операций других блоков. Концентрированную смесь (301) выгружают из куба первой колонны (201) и подают в колонну 2 (202). Оставшийся поток ввода (1), производный от стадии выпаривания экстрагированной жидкости производства лигнина, также подают в колонну 2 (202). Конденсат паров (5), выгруженных из верха второй колонны (202), может быть извлечен для операций других блоков. Перегнанный раствор органических кислот (6) выгружают из куба второй колонны (202). Уровень содержания органических кислот в различных потоках выводов системы двухколонной перегонки представлены в таблице 11.

[00162] **Таблица 11.** Композиция органических кислот для выводов системы 2-колонной перегонки

Поток	Расход (кг/час)	Уровень содержания муравьиной кислоты (%)	Уровень содержания уксусной кислоты (%)	Уровень содержания воды (%)
5	129,8	0,0%	0,8%	99,2%
6	477,8	32,0%	60,0%	8,0%
7	227,8	0,0%	0,8%	99,2%

Обратите внимание: Обозначение потока соответствует тому, что изображается на фигуре 10 и описывается ниже.

[00163] Подобный способ, представляющий последовательность технологического процесса в системе 3-колонной перегонки, изображается на фигуре 11. В данном случае операция является подобной применительно к потокам вводов и выводов двухколонной системы, описанной выше. Однако, в данном случае конденсаты паров из первых двух колонн объединяют воедино для получения единственного потока вывода (7 на фигуре 11), а перегнанный раствор органических кислот, выгруженный из колонны 2, (302) подают в третью колонну (203), где извлекают конденсат паров (5), и дополнительный перегнанный раствор органических кислот (6) выгружают из куба третьей колонны (203). Уровни содержания органических кислот в различных потоках выводов системы двухколонной перегонки представлены в таблице 12.

[00164] **Таблица 12.** Композиция органических кислот для выводов системы 3-колонной перегонки

Поток	Расход (кг/час)	Уровень содержания муравьиной кислоты (%)	Уровень содержания уксусной кислоты (%)	Уровень содержания воды (%)
5	78,4	0,0%	0,8%	99,2%
6	477,8	32,0%	60,0%	8,0%
7	279,3	0,0%	0,8%	99,2%

Обратите внимание: Обозначение потока соответствует тому, что изображается на фигуре 11 и описывается ниже.

[00165] Подобным образом способ, представляющий последовательность технологического процесса в системе 4-колонной перегонки, изображается на фигуре 12. Уровни содержания органических кислот в различных потоках выводов системы двухколонной перегонки представлены в таблице 13.

[00166] **Таблица 13.** Композиция органических кислот для выводов системы 4-колонной перегонки

Поток	Расход (кг/час)	Уровень содержания муравьиной кислоты (%)	Уровень содержания уксусной кислоты (%)	Уровень содержания воды (%)
5	49,8	0,0%	0,8%	99,2%

6	477,8	32,0%	60,0%	8,0%
7	307,8	0,0%	0,8%	99,2%

Обратите внимание: Обозначение потока соответствует тому, что изображается на фигуре 12.

[00167] Способ, представляющий последовательность технологического процесса в системе 5-колонной перегонки, изображается на фигуре 13. Уровни содержания органических кислот в различных потоках выводов системы пятиколонной перегонки представлены в таблице 14.

[00168] **Таблица 14.** Композиция органических кислот для выводов системы 5-колонной перегонки

Поток	Расход (кг/час)	Уровень содержания муравьиной кислоты (%)	Уровень содержания уксусной кислоты (%)	Уровень содержания воды (%)
5	37,5	0,0%	0,8%	99,2%
6	477,8	32,0%	60,0%	8,0%
7	320,2	0,0%	0,8%	99,2%

Обратите внимание: Обозначение потока соответствует тому, что изображается на фигуре 12.

[00169] В соответствии с моделированными картами технологических процессов потребление водяного пара может быть значительно уменьшено при использовании количества колонн перегонки, представленных в системе. Данные, обосновывающие данное наблюдение, представлены в таблице 15.

[00170] **Таблица 15.** Профили потребления водяного пара в системах 2-, 3- и 4-колонной перегонки

Тип	Тепловая нагрузка (МДж/час)	Доля сокращения (%)
2-колонная перегонка	1188	27,6%
3-колонная перегонка	860,4	
3-колонная перегонка	860,4	20,0%

4-колонная перегонка	687,6	
-------------------------	-------	--

[00171] Указанное сокращение потребностей в тепле в отношении двухколонной системы в сопоставлении с трехколонной системой составляет 27,6%, в то время как сокращение потребностей в тепле в отношении четырехколонной системы являются еще на 20% меньшими, чем потребности в тепле в отношении трехколонной системы при общем сокращении до 42% потребностей в тепле в отношении двухколонной системы, требуемом в отношении четырехколонной системы.

[00172] Интересно то, что дополнительные колонны обеспечивают минимальные улучшения по энергии. Смотрите таблицу 16.

[00173] **Таблица 16.** Профили потребления водяного пара в системах 4- и 5-колонной перегонки

Тип	Тепловая нагрузка (МДж/час)	Доля сокращения (%)
4-колонная перегонка	687,6	4,97%
5-колонная перегонка	653,4	

#### Пример 6

##### Органическое удобрение

[00174] В начальном эксперименте в качестве источника лигноцеллюлозного растительного материала для обработки органическими кислотами использовали кукурузную солому при использовании муравьиной кислоты и уксусной кислоты для экстрагирования гемицеллюлозы и лигнина. Смесь из гемицеллюлозы и лигнина разделяли для получения фракции целлюлозной волокнистой массы и экстрагированной жидкости. Целлюлозную волокнистую массу подвергали обработке для частичного убирания лигнина и промывали водой для получения целлюлозы. Экстрагированную жидкость концентрировали для отделения лигнина, после отделения лигнина остаток концентрировали и отпаривали для получения гемицеллюлозного сока. Смесь из целлюлозы и гемицеллюлозного сока подвергали гидролизу и сбраживанию в результате добавления, соответственно, целлюлолитических ферментов и дрожжей для производства этанола. Этанол отделяли от

ферментата в результате перегонки, остаточное вещество при перегонке составляет барду.

[00175] Барду (2113 г, при уровне содержания сухого вещества 9,23%) подавали в декантатор для производства твердой фракции в 61,4 г (при уровне содержания сухого вещества 38,0%) и разбавленной жидкой барды в 2051,6 г (при уровне содержания сухого вещества 8,37%) после декантирования. Разбавленную жидкую барду выпаривали (в установке для выпаривания, эксплуатируемой при 110°C) для получения концентрированной жидкой барды в 451,6 г (при уровне содержания сухого вещества 38,0%). Твердую фракцию и концентрированную жидкую барду объединяли для получения смеси (513,0 г). Смесь высушивали в сушилке, эксплуатируемой при температуре 120°C, для получения 335,1 г конечного органического удобрения; при уровне содержания сухого вещества в органическом удобрении 58,2% и значении pH 6,1. Органическое удобрение характеризуется уровнем содержания сухого вещества 58,2%, уровнем содержания органического вещества 47,8% и совокупным уровнем содержания питательного вещества 5,86% (при расчете исходя из формулы, где питательное вещество=азот+пятиокись фосфора+оксид калия) при расчете на совокупное сухое вещество.

[00176] Во втором опыте для производства органического удобрения из барды при использовании кукурузной соломы в качестве начального ввода в способ обработки органическими кислотами барду (2113 г, при содержании 9,23% сухого вещества) подавали в декантатор. После декантирования получали твердую фракцию в 67,1 г (при уровне содержания сухого вещества 35,5%) и разбавленную жидкую барду в 2046 г (при уровне содержания сухого вещества 8,37%). Разбавленную жидкую барду выпаривали (в установке для выпаривания при 105°C) в целях производства 456,7 г концентрированной жидкой барды, характеризующейся уровнем содержания сухого вещества 37,5%. Твердую фракцию и концентрированную жидкую барду объединяли для производства 523,8 г смеси. Смесь высушивали в сушилке, эксплуатируемой при 130°C, для производства 297,7 г конечного органического удобрения, характеризующегося уровнем содержания сухого вещества 65,5%, при значении pH 6,0. Органическое удобрение содержит 47,3% органического вещества, характеризующегося совокупным уровнем содержания питательного вещества 5,81% при расчете на совокупное сухое вещество.

[00177] В третьем эксперименте для производства

органического удобрения из барды использовали пшеничную солому в качестве начального ввода в способ обработки органическими кислотами, барду (1940 г, при содержании 9,38% сухого вещества) подавали в декантатор. После декантирования получали твердую фракцию в 59,5 г (при уровне содержания сухого вещества 37,0%) и разбавленную жидкую барду в 1880,5 г (при уровне содержания сухого вещества 8,51%). Разбавленную жидкую барду выпаривали (в установке для выпаривания при 115°C) для производства 438,3 г концентрированной жидкой барды, характеризующейся уровнем содержания сухого вещества 36,5%. Твердую фракцию и концентрированную жидкую барду объединяли для производства 497,8 г смеси. Смесь высушивали в сушилке, эксплуатируемой при 140°C, для производства 244,3 г конечного органического удобрения, характеризующегося уровнем содержания сухого вещества 74,5%, при значении рН 6,2. Органическое удобрение содержит 48,5% органического вещества, характеризующегося совокупным уровнем содержания питательного вещества 6,12% при расчете на совокупное сухое вещество.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения лигниновой композиции, включающий стадии:

а) отделения лигнина из лигниновой суспензии, полученной предварительной обработкой органическими кислотами растительного материала, в результате центрифугирования и

б) очищения лигнина в центрифуге в результате множества нанесений промывного раствора на лигнин во время центрифугирования для получения множества центрифугатов и

с) извлечения первого центрифугата и второго центрифугата для использования при концентрировании гемицеллюлозного сока и

д) отправления третьего центрифугата для отделения лигнина в концентрированной экстрагированной жидкости на стадии отделения способа на рециркуляцию и

е) выгрузки лигнина из центрифуги.

2. Способ по п. 1, где центрифуга является скребковой центрифугой.

3. Способ по п. 1, где центрифугу снабжают устройством для распыления в целях доставки промывного раствора.

4. Способ по п. 1, где центрифуга непрерывно вращается на протяжении всего способа.

5. Способ по п. 1, где промывной раствор содержит муравьиную кислоту, уксусную кислоту и воду.

6. Способ по п. 1, где промывной раствор состоит исключительно из воды.

7. Способ по п. 1, где множество нанесений промывного раствора включает первое нанесение промывного раствора, образованного из промывной воды, характеризующейся высоким уровнем содержания органических кислот, второе нанесение промывного раствора, образованного из промывной воды, характеризующейся низким уровнем содержания органических кислот, и конечное нанесение промывного раствора, образованного из свежей воды.

8. Способ по п. 1, где промывной раствор имеет содержание муравьиной кислоты от 0% до 30% (масс.).

9. Способ по п. 1, где промывной раствор имеет содержание уксусной кислоты в промывном растворе находится в диапазоне от 0% до 20% (масс.).

10. Способ по п. 1, где первый центрифугат образован из жидкостей, отделенных от лигниновой суспензии, нанесенной в

центрифугу.

11. Способ по п. 1, где второй центрифугат образован из первого промывного раствора, нанесенного на лигнин в центрифуге.

12. Способ по п. 1, где первый и второй центрифугаты собирают и используют для производства гемицеллюлозного сока.

13. Способ по п. 1, где третий центрифугат образован из второго и любого последующего промывных растворов, нанесенных на лигнин в центрифуге.

14. Способ по п. 1, где третий центрифугат отправляют на рециркуляцию на стадию осаждения лигнина.

15. Способ по п. 1, где первый центрифугат составляет от 10% до 60% от совокупных центрифугатов.

16. Способ по п. 1, где второй центрифугат составляет от 10% до 30% от совокупных центрифугатов.

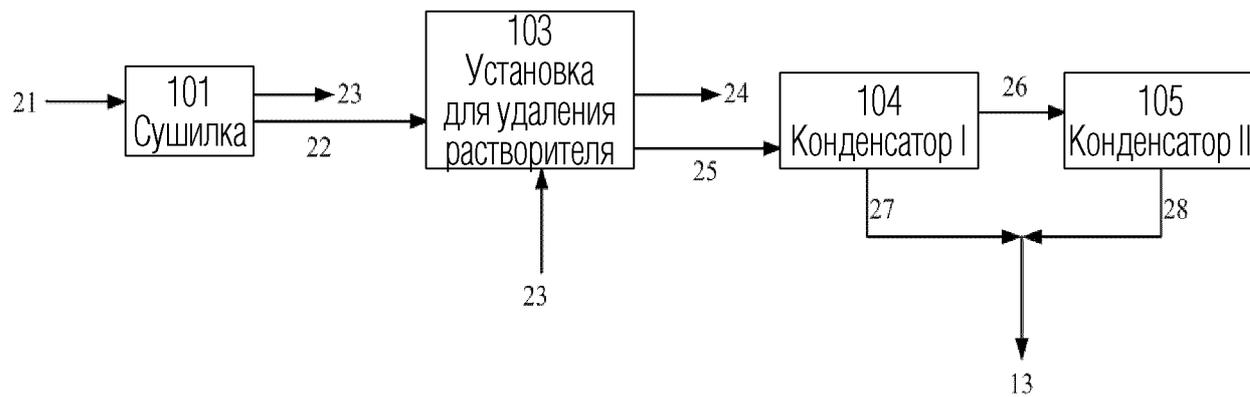
17. Способ по п. 1, где третий центрифугат составляет от 10% до 50% от совокупных центрифугатов.

18. Способ по п. 1, где лигнин характеризуется степенью чистоты в диапазоне от 90% до 99% при расчете на совокупную массу очищенного лигнина.

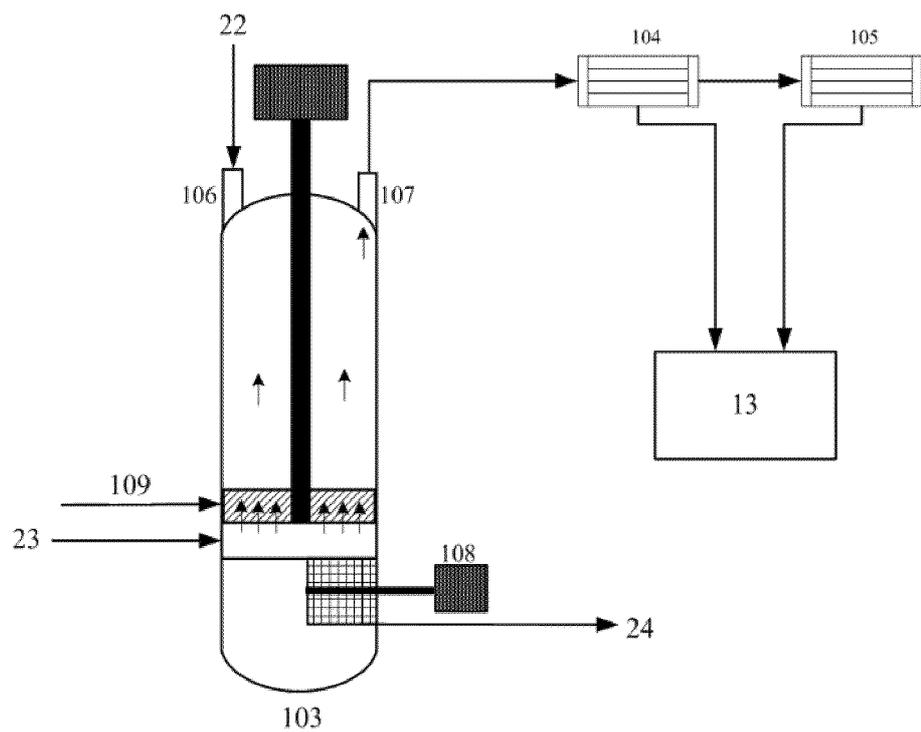
19. Лигниновая композиция, полученная способом по п.1, где лигнин характеризуется степенью чистоты в диапазоне от 90% до 99% при расчете на совокупную массу очищенного лигнина.

По доверенности

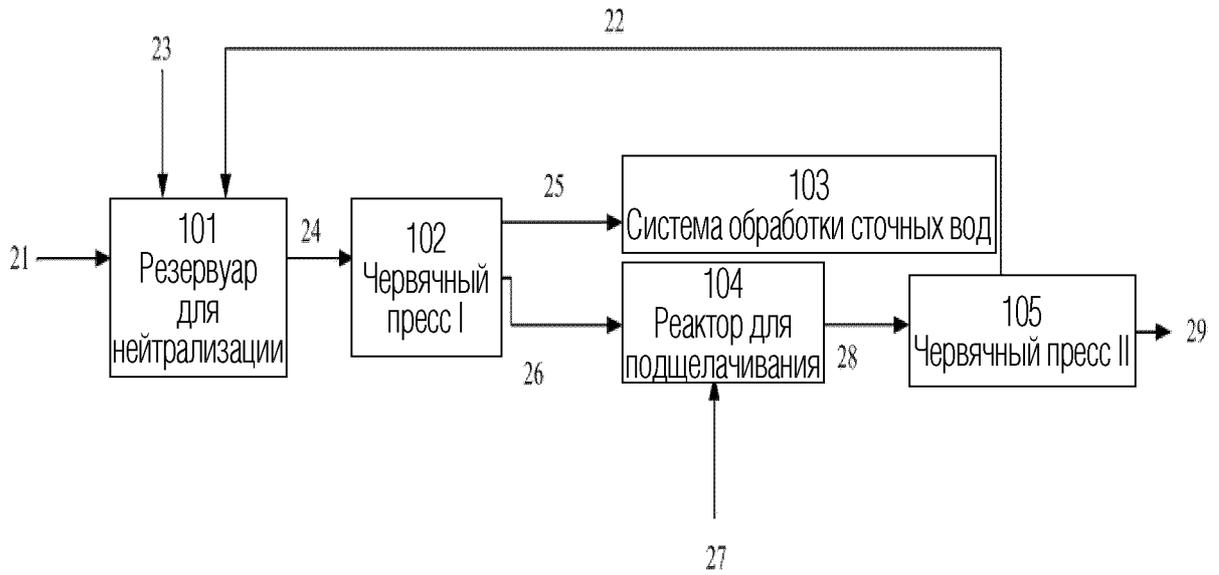
ФИГ. 1



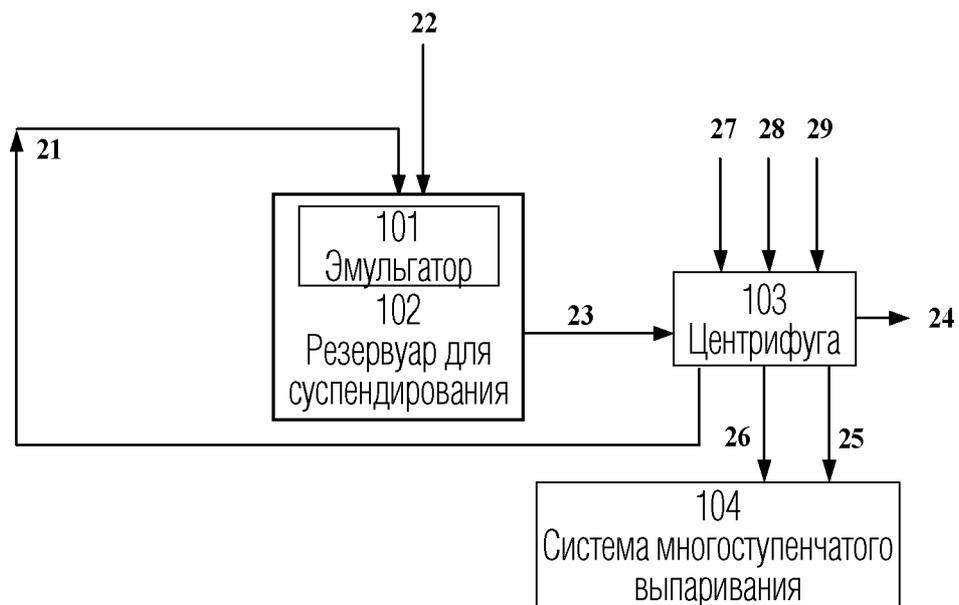
ФИГ. 2



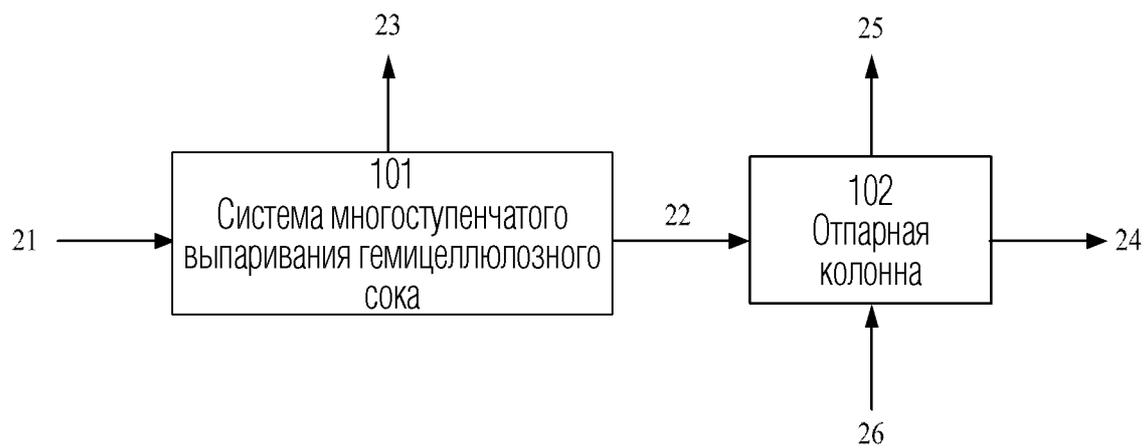
ФИГ. 3



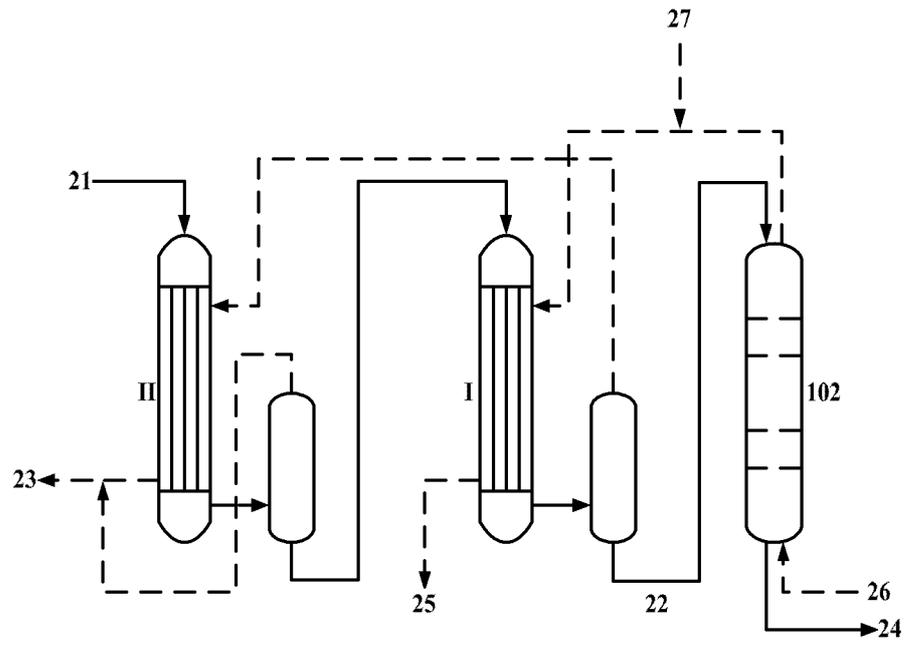
ФИГ. 4



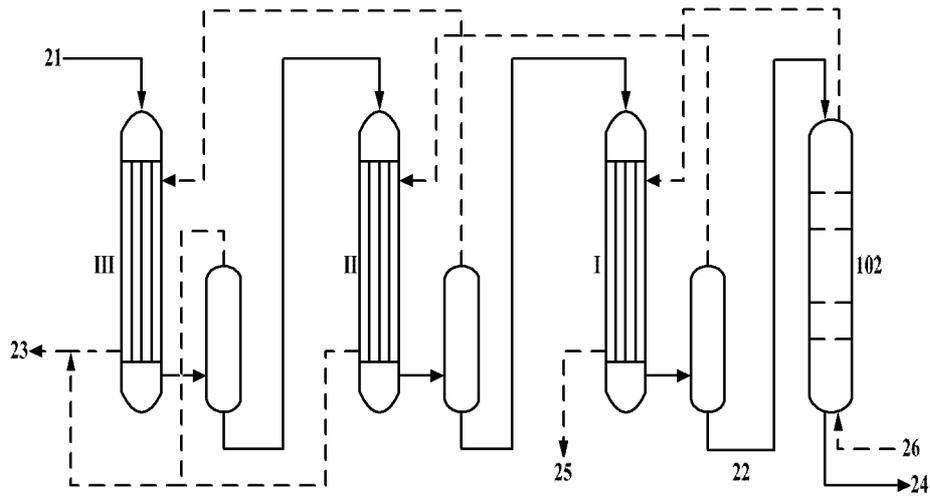
ФИГ. 5



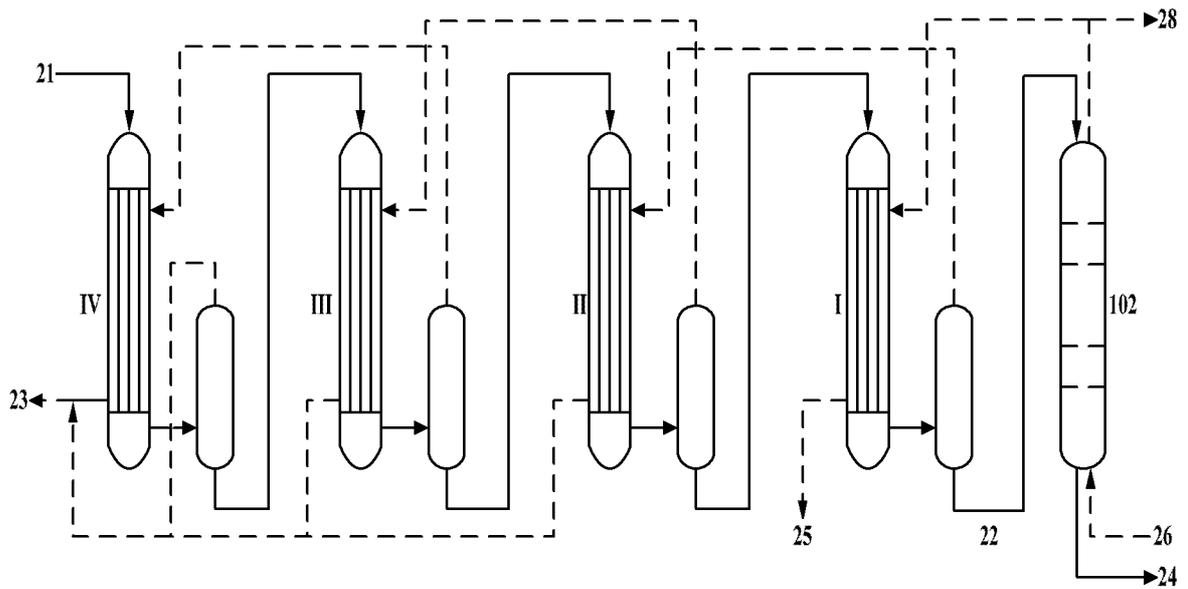
ФИГ. 6



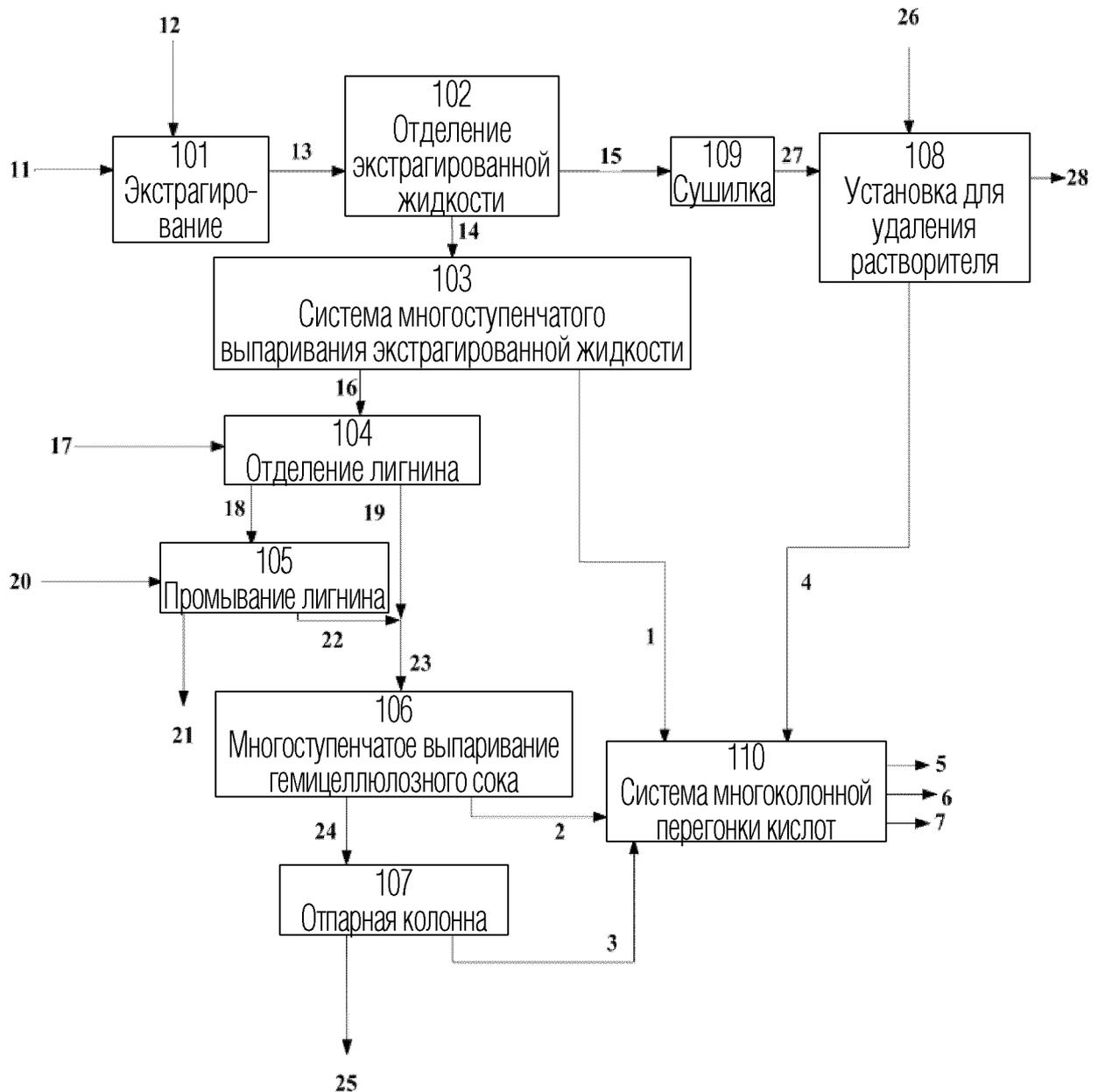
ФИГ. 7



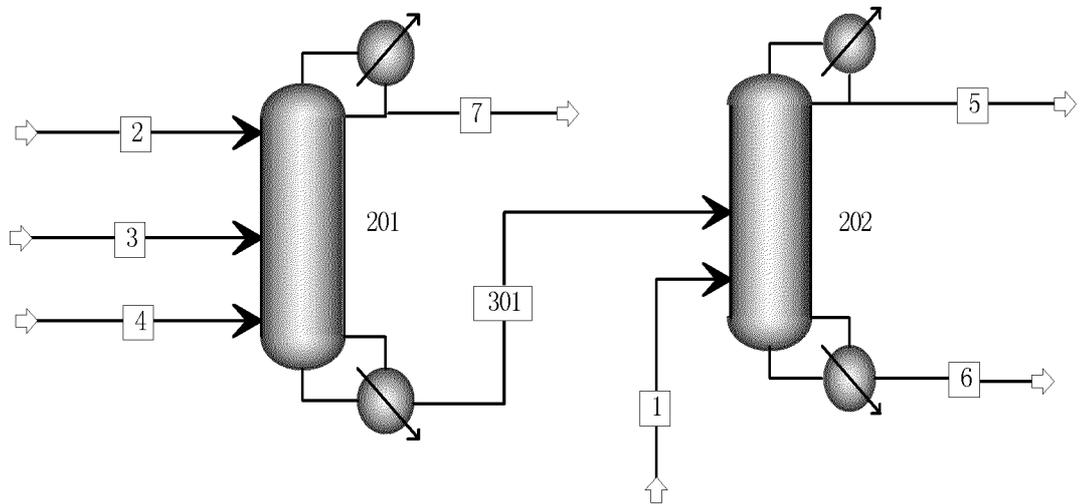
ФИГ. 8



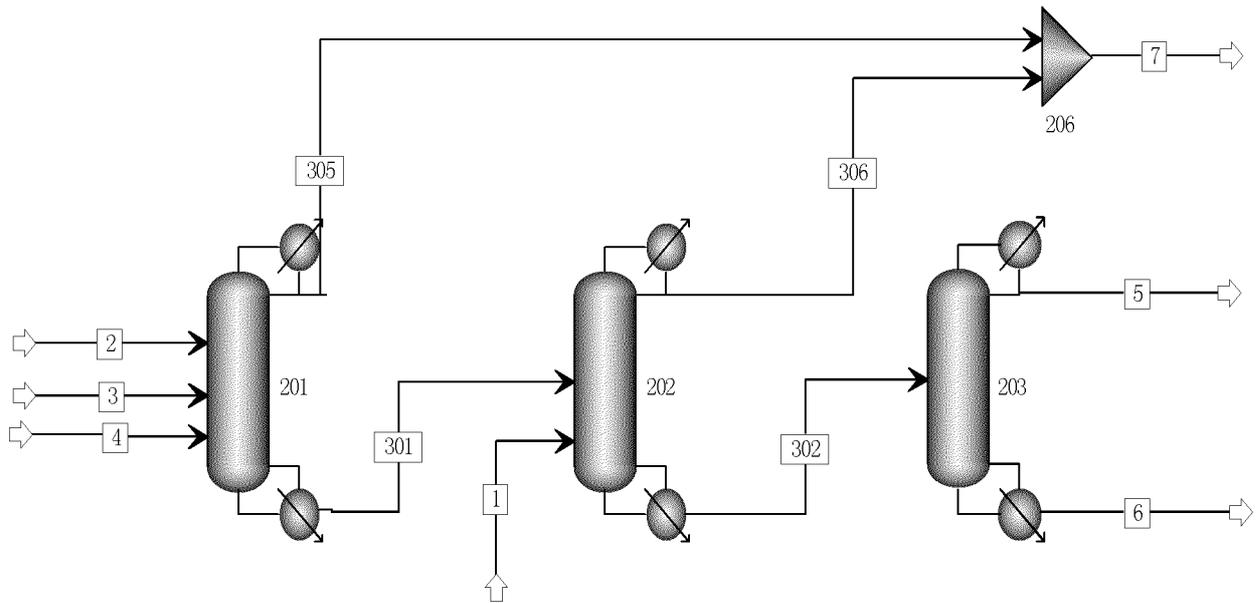
ФИГ. 9



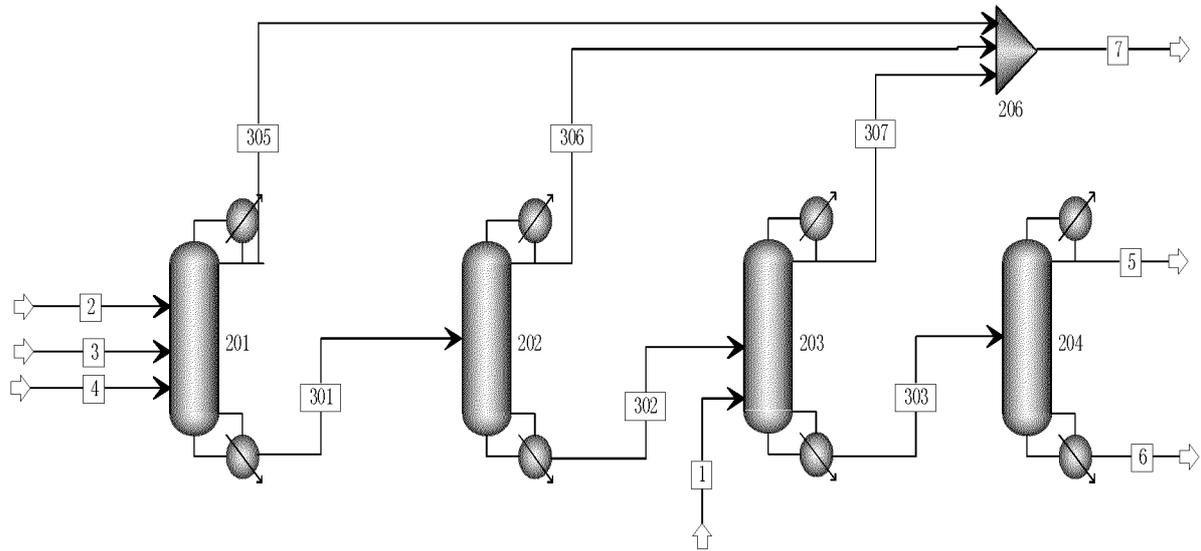
ФИГ. 10



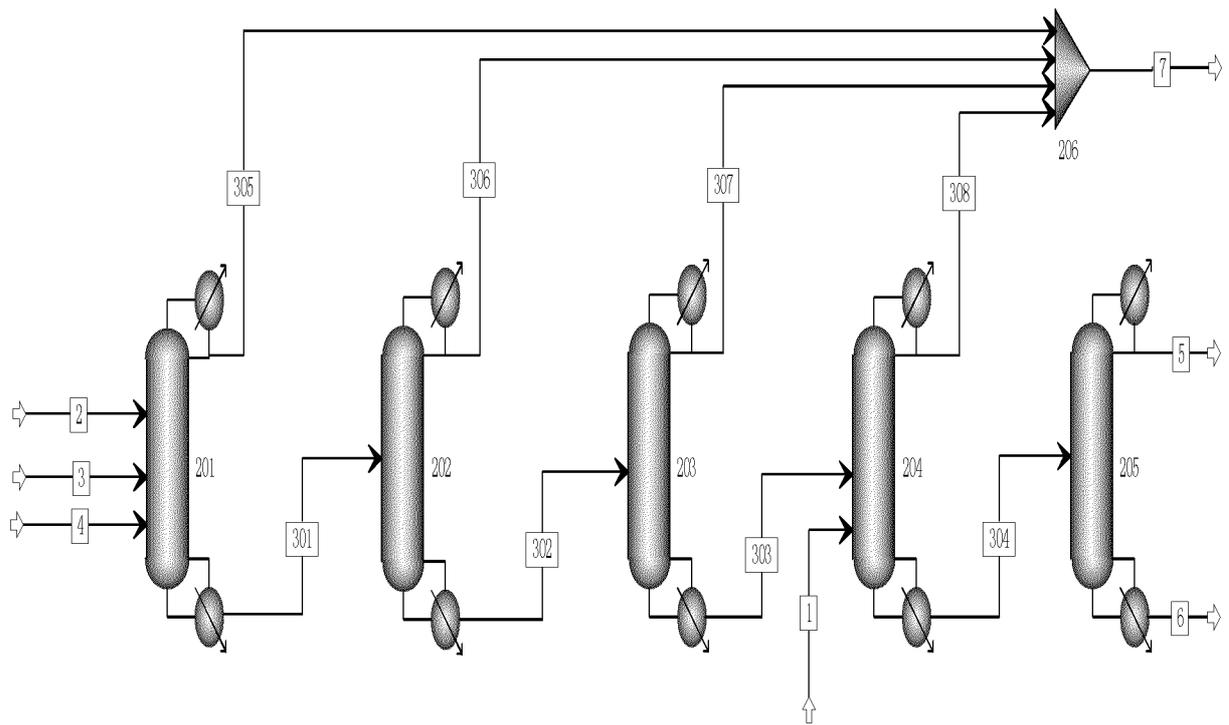
ФИГ. 11



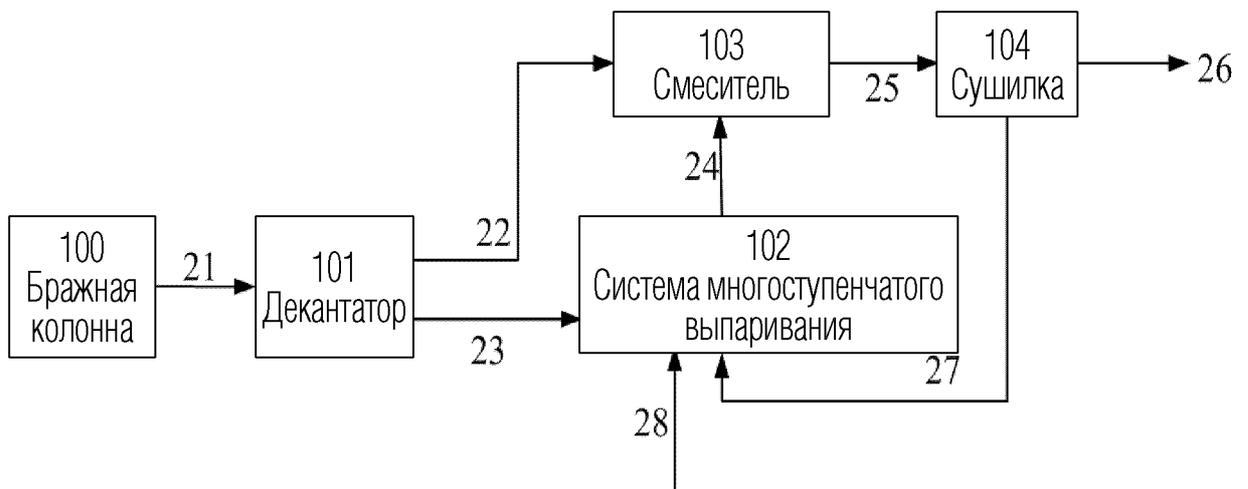
ФИГ. 12



ФИГ. 13



ФИГ. 14



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference <b>FPCH18160074</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. <b>PCT/CN2018/088698</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>28 May 2018</b>	(Earliest) Priority Date ( <i>day/month/year</i> )
Applicant <b>Pierson Capital Environmental (Beijing) Limited</b>		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 5 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. **Basis of the report**

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

the international application in the language in which it was filed.

a translation of the international application into \_\_\_\_\_ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b.  This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c.  With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2.  **Certain claims were found unsearchable** (see Box No. II).

3.  **Unity of invention is lacking** (see Box No. III).

4. With regard to the **title**,

the text is approved as submitted by the applicant.

the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

the text is approved as submitted by the applicant.

the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the **drawings**,

a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. \_\_\_\_\_

as suggested by the applicant.

as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b.  none of the figures is to be published with the abstract.

**Box No. IV** Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

Provided are compositions and processes concerning efficient downstream processing of products derived from organic acids pretreatment of plant materials.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2018/088698**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
D21C 3/22(2006.01)i; D21C 3/20(2006.01)i; D21C 3/04(2006.01)i; D21C 7/00(2006.01)i; D21C 11/00(2006.01)i; D21C 5/00(2006.01)i; C12P 7/10(2006.01)i; C12P 7/08(2006.01)i; C12F 3/10(2006.01)i; C08B 37/14(2006.01)i; D21B 1/00(2006.01)i; C07G 1/00(2011.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D21C 3/-; D21C 7/-; D21C 11/-; C21C 5/-; C12P 7/-; C12F 3/-; C08B 37/-; D21B 1/-; C07G 1/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNKI, EPODOC, CNABS, CNPAT: cellulosic pulp, organic acid, formic acid, acetic acid, furfural, dry+, vapor, mix+, condens+, pretreatment, extract+, concentrat+, alkalized, cellulose, neutraliz+, separat+, lignin, centrifuge, hemicellulosic juice, recover+, plant		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010006840 A2 (COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE VEGETALE-CIMV ET AL.) 21 January 2010 (2010-01-21) see claims 1-7, single figure	1-95
A	WO 03014467 A2 (BIOREGIONAL MINIMILLS UK LIMITED ET AL.) 20 February 2003 (2003-02-20) see claims 1-42, figures 1-5	1-95
A	WO 2000068494 A1 (COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES MATIERES VEGETALES ET AL.) 16 November 2000 (2000-11-16) see claims 1-19	1-95
A	WO 2011154293 A1 (COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE VEGETALE-CIMV ET AL.) 15 December 2011 (2011-12-15) see claims 1-7, figure 1	1-95
A	WO 2009092749 A1 (COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE VEGETALE-CIMV ET AL.) 30 July 2009 (2009-07-30) see claims 1-8	1-95
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>18 January 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 February 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>National Intellectual Property Administration, PRC 6, Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088 China</b>		Authorized officer <b>YANG,Jie</b>
Facsimile No. <b>(86-10)62019451</b>		Telephone No. <b>86-(10)-53962314</b>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2018/088698**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010006840	A2	21 January 2010	CN	102066581	A	18 May 2011
				EA	201170073	A1	30 August 2011
				BR	PI0915121	A2	16 June 2015
				WO	2010006840	A3	06 May 2010
				US	2011105737	A1	05 May 2011
				CA	2725816	A1	21 January 2010
				AR	072221	A1	11 August 2010
				FR	2932815	A1	25 December 2009
				AU	2009272961	A1	21 January 2010
				BR	PI0915121	B1	14 June 2016
				MX	2010013213	A	21 December 2010
				CA	2725816	C	03 April 2018
				EA	019188	B1	30 January 2014
				EP	2294228	A2	16 March 2011
				FR	2932815	B1	30 October 2015
				<hr/>			
WO	03014467	A2	20 February 2003	CN	1636091	A	06 July 2005
				CA	2455187	A1	20 February 2003
				EP	1448845	A2	25 August 2004
				AU	2002313544	A1	24 February 2003
				WO	03014467	A3	22 April 2004
				RU	2342477	C2	27 December 2008
				CN	1313195	C	02 May 2007
				RU	2004106616	A	27 February 2005
				GB	0119237	D0	03 October 2001
				US	2004154760	A1	12 August 2004
<hr/>							
WO	2000068494	A1	16 November 2000	None			
<hr/>							
WO	2011154293	A1	15 December 2011	SI	2580246	T1	28 September 2018
				CA	2800859	C	04 December 2018
				DK	2580246	T3	06 June 2018
				LT	2580246	T	25 June 2018
				ZA	201208698	B	25 September 2013
				RU	2012156854	A	20 July 2014
				ES	2671222	T3	05 June 2018
				EP	2580246	B1	07 March 2018
				CN	102947347	A	27 February 2013
				CN	102947347	B	10 August 2016
				CA	2800859	A1	15 December 2011
				AR	081840	A1	24 October 2012
				FR	2960888	A1	09 December 2011
				BR	112012031324	B1	11 April 2017
				US	9388207	B2	12 July 2016
				US	2013085269	A1	04 April 2013
				HU	E037621	T2	28 September 2018
				MX	2012013431	A	12 February 2013
				AU	2011263941	A1	06 December 2012
				RU	2563675	C2	20 September 2015
				PT	2580246	T	07 June 2018
				TR	201807557	T4	21 June 2018
				MX	341053	B	05 August 2016
EP	2580246	A1	17 April 2013				

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2018/088698**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				FR 2960888 B1	08 June 2012
				BR 112012031324 A2	14 April 2015
				AU 2011263941 B2	17 December 2015
WO	2009092749	A1	30 July 2009	CA 2712315 C	25 April 2017
				MX 2010007998 A	22 September 2010
				EP 2235254 A1	06 October 2010
				US 8551747 B2	08 October 2013
				AU 2009207678 B2	12 September 2013
				KR 20100105874 A	30 September 2010
				KR 101662744 B1	06 October 2016
				SI EP2235254 T1	30 October 2014
				EA 201070882 A1	30 December 2010
				ES 2495115 T3	16 September 2014
				BR PI0906378 A2	16 June 2015
				US 2010285553 A1	11 November 2010
				EP 2235254 B1	02 July 2014
				AU 2009207678 A1	30 July 2009
				PT 2235254 E	02 September 2014
				CN 101965424 B	26 February 2014
				ZA 201004916 B	30 March 2011
				EA 019155 B1	30 January 2014
				CN 101965424 A	02 February 2011
				FR 2926824 A1	31 July 2009
				CA 2712315 A1	30 July 2009
				SI 2235254 T1	30 October 2014
				BR PI0906378 B1	14 June 2016
				DK 2235254 T3	11 August 2014