

**RU**

(11)

2 185 394

(13)

C2

(51) МПК

[C08H 5/04 \(2000.01\)](#)[C07G 1/00 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: [2000118369/04](#), 10.07.2000(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.07.2000

(45) Опубликовано: 20.07.2002 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 363710, 25.12.1973. SU 333156 А,
21.03.1972. SU 635104 А, 30.11.1978. SU
1010066 А, 07.04.1983. SU 1286601 А1,
30.01.1987. US 4290890, 29.09.1981.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр. Ленина, 61а,
Алтайский госуниверситет, комн.801, отдел
информации

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Першина Л.А.,
Ефанов М.В.,
Галочкин А.И.,
Клепиков А.Г.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической переработке древесины и может быть использовано для получения азотсодержащих удобрений и сорбентов на основе различных лигноуглеводных материалов. Способ заключается в том, что воздушно-сухой образец опилок древесины обрабатывают аммиачным раствором персульфата аммония при 20°C, в качестве исходного лигнинсодержащего сырья применяют воздушно-сухой образец опилок целлюлозы и процесс ведут при интенсивном измельчении в течение 0,5-3,0 ч при содержании аммиака 0,25-2,5 г/г древесины. Изобретение обеспечивает использование лигноуглеводного материала, что

позволяет удешевить технологический процесс, сократить продолжительность процесса, уменьшить расход азотсодержащего реагента и окислителя и значительно расширить технологическую базу. 5 табл.

Изобретение относится к области химической переработки древесины и может быть использовано для получения азотсодержащих удобрений и сорбентов на основе различных лигноуглеводных материалов.

Известны способы получения азотсодержащих производных лигнинов методом окислительного аммонолиза путем обработки исходного лигнинсодержащего сырья, например лигносульфоновых кислот или гидролизного лигнина, аммиаком и кислородом в автоклавах под давлением 5-50 атм. при 120-250°C [авт. св. СССР 333156, авт. св. СССР 635104].

Основной недостаток данных способов - это проведение процесса в жестких условиях: при повышенных температуре и давлении, что приводит к снижению выхода продуктов и усложняет технологический процесс.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является способ получения азотсодержащих производных лигнина действием на лигнин избытка аммиачного раствора персульфата аммония при 20°C в течение 1-5 суток (прототип) [авт. св. СССР 363710].

Основные признаки заявляемого изобретения, общие с прототипом: использование аммиачного раствора персульфата аммония в качестве азотсодержащего реагента и проведение процесса при температуре 20°C.

Основными недостатками прототипа являются: длительность процесса свыше 100 ч, высокий расход азотсодержащих реагентов (7,3 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 8,9 г $\text{NH}_3/\text{г}$ лигнинсодержащего сырья) и использование в качестве сырья только лигнина, которые устраняются в предлагаемом изобретении.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что воздушно-сухой образец лигноуглеводного материала (влажностью 6-8 %) совместно с азотсодержащими реагентами подвергают интенсивному механическому измельчению на шаровой ротационной мельнице при 20°C в течение 0,5-3 ч.

Основным отличием от прототипа, обеспечивающим получение технического результата, является механический размол лигнинсодержащего сырья в присутствии персульфата аммония и 25%-ного водного раствора аммиака на шаровой ротационной мельнице, что позволяет сократить продолжительность процесса от 1-5 суток до 0,5-3 ч, и расход азотсодержащего реагента и окислителя (персульфат аммония) в 2-3 раза.

Кроме того, применение в качестве лигнинсодержащего сырья не лигнина, а лигноуглеводных материалов (древесины и различных растительных отходов) позволяет значительно расширить сырьевую базу и удешевить технологический процесс.

Преимущества в использовании лигноуглеводных материалов заключаются в том, что, во-первых, удешевляется конечный продукт, во-вторых, появляется возможность реализации безотходной технологии (все основные компоненты древесины: лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы подвергаются оксиаммонолизу и в дальнейшем используются), в-третьих, отпадает необходимость разделения лигноуглеводного комплекса древесины на лигнин и углеводную часть.

Предлагаемое изобретение осуществляется следующим образом. Навеску воздушно-сухих опилок лигноуглеводного сырья (фракция 0,4-0,75 мм) помещают в шаровую мельницу с 15 стальными шарами, разгоняемых ротором (300 об/мин).

Навеску 98%-ного персульфата аммония (в расчете 0,1-0,5 г О/г сырья) растворяют в соответствующем объеме 25%-ного водного раствора аммиака (из расчета 0,5-2,5 г

$\text{NH}_3/\text{г сырья}$) и этим раствором пропитывают опилки сырья. Затем реакционную смесь подвергают интенсивному механическому измельчению при 20°C в течение 0,5-3 ч. После этого полученную пластичную массу выгружают из мельницы и отделяют от размалывающих тел. Продукты промывают 1 л воды и сушат на воздухе до постоянной массы.

В зависимости от условий обработки получают высокомолекулярные продукты с выходом, близким к количественному, содержащие до 11,5% органически связанного азота. Около 20-30% связанного азота отщепляется в виде аммиака при кислотном и щелочном гидролизе, а остальное его количество прочно связано с древесиной. Азотсодержащие продукты частично деметоксилированы и содержат 2,1-8,3% карбоксильных групп.

Пример 1. В шаровую мельницу с 15 стальными шарами, разгоняемыми ротором (300 об/мин) помещают 1,0 г опилок древесины осины (фракция 0,4-0,75 мм) и вносят в камеру 1,5 г 98%-ного персульфата аммония (0,1 г $\text{O}/\text{г}$ древесины), растворенного в 2,5 мл 25%-ного водного раствора аммиака (0,5 г $\text{NH}_3/\text{г}$ древесины) и подвергают механическому измельчению в течение 0,5 ч при 20°C . Выход азотсодержащего продукта составляет 97,4%. Содержание связанного азота 1,86%, а содержание COOH групп 2,54%.

Примеры 2-5 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различной продолжительности механического измельчения (табл. 1).

Примеры 6-8 проведены в условиях, аналогичных примеру 5, но при различном количестве персульфата аммония (активного кислорода) (табл. 2).

Примеры 9-12 проведены в условиях, аналогичных примеру 2, но при различном количестве аммиака (табл. 3).

Для сравнения с прототипом проведены примеры 13-16 со сравнимым количеством аммиака (9 г/г сырья), но с использованием в качестве лигнинсодержащего сырья опилок древесины осины.

Пример 13. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 1,0 г опилок древесины осины (фракция 0,4-0,75 мм) и заливают 35 мл 25%-ного водного раствора аммиака (9,0 г $\text{NH}_3/\text{г}$ древесины). Колбу охлаждают проточной водой и при перемешивании вносят 1,5 г 98%-ного персульфата аммония (0,1 г $\text{O}/\text{г}$ древесины), следя, чтобы температура не поднималась выше 20°C . Перемешивание продолжают периодически в течение 4 ч при этой температуре, а затем оставляют смесь на 20 ч. Осадок отфильтровывают, промывают 1 л воды и сушат на воздухе.

Выход продукта составляет 84,7%. Содержание связанного азота 4,51%, а содержание COOH групп 2,48%. Примеры 14-16 проведены в условиях, аналогичных примеру 13, но при различной продолжительности процесса (табл. 4).

Примеры 17-20 проведены в условиях, аналогичных примеру 5, но с использованием в качестве исходного сырья различных лигноуглеводных материалов (табл. 5).

Формула изобретения

Способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов, заключающийся в том, что лигносодержащее сырье обрабатывают аммиачным раствором персульфата аммония при 20°C , отличающийся тем, что в качестве лигнинсодержащего сырья применяют воздушно-сухой образец опилок древесины и процесс ведут при интенсивном механическом измельчении в течение 0,5-3,0 ч при содержании аммиака 0,25-2,5 г/г древесины.

Таблица 1. Свойства азотсодержащих производных древесины осины

Пример	Продолжительность размола, ч	Выход продукта, %	Содержание азота, %	Содержание COOH групп, %
2	1	92.6	2.59	3.68
3	1.5	95.7	3.48	4.89
4	2	93.8	4.76	5.47
5	3	92.3	6.97	6.53

Таблица 2. Свойства азотсодержащих производных древесины осины

Пример	Количество персульфата аммония, г/г древесины	Выход продукта, %	Содержание азота, %	Содержание COOH групп, %
5	1.5	92.3	6.97	6.53
6	3.0	95.3	8.38	6.95
7	4.5	94.2	11.2	7.86
8	7.5	88.4	11.5	8.29

Таблица 3. Свойства азотсодержащих производных древесины осины

Пример	Количество NH ₃ , г/г древесины	Выход продукта, %	Содержание азота, %	Содержание COOH групп, %
2	0.5	92.6	2.59	3.68
9	0.25	94.8	1.52	2.11
10	1.0	98.4	4.68	3.86
11	1.75	97.8	7.51	3.93
12	2.5	95.6	7.65	3.99

Таблица 4. Свойства азотсодержащих производных древесины осины

Пример	Продолжительность процесса, ч	Выход продукта, %	Содержание азота, %	Содержание СООН групп, %
13	24	84.7	4.51	2.48
14	72	81.2	6.76	5.34
15	100	78.9	7.02	5.85
16	120	76.4	8.95	6.17

Таблица 5. Свойства азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов

Пример	Лигноуглеводный материал	Выход продукта, %	Содержание азота, %	Содержание СООН групп, %
5	Древесина осины	92.3	6.97	6.53
17	Древесина березы	90.7	5.18	4.02
18	Древесина сосны	93.4	6.49	5.31
19	Костра льна	87.5	7.25	5.96
20	Подсолнечная лузга	89.2	7.31	6.14

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [2000118369](#)

Дата прекращения действия патента: 11.07.2005

Извещение опубликовано: [10.06.2006](#)БИ: 16/2006