



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1804463 A3

(51)5 C 07 G 1/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО СССР  
(ГОСПАТЕНТ СССР)

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

1

(21) 4866509/04  
(22) 14.09.90  
(46) 23.03.93, Бюл. № 11  
(71) Всесоюзный научно-исследовательский институт растительных материалов  
(72) М.Д.Беркович  
(73) М.Д.Беркович  
(56) Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник (А.А.Абрамзон, Л.Е.Боброва, Л.П.Зайченко и др., под редакцией А.А.Абрамзона и Е.Д.Щукина, Л., Химия, 1984-392, ил.

Патент США № 3538071, кл. С 07 G 1/00, 1970,

Авторское свидетельство СССР № 229313, кл. С 09 J 3/28, 1968.

Патент США № 3697498, кл. С 07 G 1/00, 1972.

Патент США № 4775744, кл. С 07 G 1/00, 1988.

Авторское свидетельство СССР № 293798, кл. С 07 G 1/00, 1969.

Изобретение относится к области переработки древесных материалов, конкретно, к способу получения нового эмульгатора на основе гидролизного лигнина, который может найти применение в качестве компонента технического моющего средства (ТМС) в транспортной промышленности, а также в качестве эмульгирующего компонента в других поверхностно-активных композициях, способных стабилизировать эмульсии типа масло/ вода.

Цель изобретения - упрощение процесса и повышение эффективности целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что, в качестве производного лигнина ис-

2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬГАТОРА  
(57) Использование изобретения: в качестве эмульгатора. Сущность изобретения: продукт: модифицированный гидролизный лигнин, 7%-ный водный раствор понижает поверхностное натяжение на границе с воздухом до значения 40 мН/м. Реагент 1: гидролизный лигнин. Реагент 2: 50-60%-ная HNO<sub>3</sub>. Условия реакции: в среде инертной органической жидкости при 70-100°C и массовом соотношении 100%-ная HNO<sub>3</sub> : абс.сухой лигнин : объемная часть органической жидкости = 1-4:1:5-15 с непрерывным удалением из реакционной смеси непрореагировавшей азотной кислоты на установке типа Дина-Старка и выделением целевого продукта из твердого остатка экстракцией. 1 табл.

пользуют гидролизный лигнин, который подвергают обработке 50-60% азотной кислотой в среде инертной в данных условиях органической жидкости при 70-100°C и соотношении реагентов - 100% азотная кислота мас.ч.: абс.сух. лигнин мас.ч.: органическая жидкость об.ч. = (1-4):1:(1-15) с непрерывным удалением из реакционной смеси непрореагировавшей азотной кислоты на установке типа Дина-Старка и последующим выделением целевого продукта из твердого остатка экстракцией.

Отличием изобретения от прототипа является использование безводной технологии, позволяющей осуществить полную утилизацию сырья и отходов - возврат в

(19) SU (11) 1804463 A3

реакцию непрореагировавшего лигнина, неотработанной азотной кислоты, регенерация и возврат в реакцию органических растворителей при отсутствии сточных вод.

В качестве исходного сырья можно использовать неочищенный гидролизный лигнин, являющийся отходом в процессе гидролиза древесины, либо очищенный гидролизный лигнин, либо древесную щепу.

**Пример 1.** Гидролизный лигнин, являющийся отходом гидролизного производства с содержанием основного вещества 24,5% (влага 64,4%, смолистые вещества – 3,92%, полисахариды – 5,95%, неорганические примеси – 1,23%) в количестве 100 г суспендируют в 356 мл гептана (10:1), нагревают до 98–100°C и кипятят с обратным холодильником, отделяя воду с помощью насадки Дина-Старка. При кипячении в течение 1 ч отделяют 64,4 мл воды. Затем в течение 6 часов при интенсивном перемешивании и температуре, колеблющейся в пределах 70–100°C, вводят под слой реакционной массы 60%-ную азотную кислоту в количестве 73,5 г в пересчете на 100% азотную кислоту (азотная кислота : лигнин = 3:1). По окончании прибавления азотной кислоты проводят выдержку при температуре 100°C и интенсивном перемешивании в течение 2 ч. Общее время реакции составляет: 6 ч прибавления азотной кислоты + 2 ч выдержки = 8 часов. Затем реакционную массу охлаждают, отфильтровывают. Продукт экстрагируют из твердого остатка ацетоном в аппарате Сокслета. Затем продукт сушат в вакууме в течение 1 ч при температуре водяной бани 60–70°C. Получают 7,35 г водорастворимого продукта и 19,2 г непрореагировавшего остатка, возвращаемого в реакцию на следующую загрузку. Выход целевого продукта (Ia) 7,35 г.

Продукт охарактеризован по содержанию: N – 5,91%, ОСН<sub>3</sub> – 4,33%, СООН – 10,43%.

Поверхностную активность полученного вещества (Ia) характеризует то, что 7%-ный водный раствор (Ia) понижает поверхностное натяжение на границе с воздухом до значения 40 мН/м.

Если продукт (Ia) после экстракции ацетоном высушить в течение 2 ч при 80°C и атмосферном давлении, то 50% загруженного на сушку продукта после сушки теряет растворимость в воде.

**Пример 2.** Щепу хвойной древесины подвергают кислотному гидролизу по технологическому режиму Ленинградского гидролизного завода, т.е. подвергают обработке 0,5% кислотой серной, в количестве 4,5 мас.ч. разбавленной серной кислоты на 1

мас.ч. древесных отходов при подъеме температуры от 170 до 190°C в течение 1 ч. После промывки водой и отделения гидролизата твердый остаток отфильтровывают, отжимают.

Твердый остаток, содержащий 24,5 г лигнина (35,6 г сухих веществ), обрабатывают по режиму примера 1, используя в качестве органической среды декан в количестве 178 мл (5:1) и беря азотную кислоту в количестве 24,5 г в пересчете на 100%-ную азотную кислоту (1:1). Время реакции составляет: 1 ч прибавления азотной кислоты + 2 часа выдержки = 3 ч. Получают 2,45 г целевого продукта и 31,5 г непрореагировавшего остатка. Выход основного вещества (Iб) 2,45 г.

Характеристика продукта: N – 5,63%, ОСН<sub>3</sub> – 4,96%, СООН – 10,1%.

7%-ный водный раствор понижает поверхностное натяжение воды на границе с воздухом до 40 мН/м.

**Пример 3.** Для отделения смолистых веществ 100 г гидролизного лигнина из примера 1 подвергают экстракции смесью С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН–С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub> в отношении 1:1 в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания выходящего экстракта. После сушки на воздухе в течение 24 ч твердый остаток кипятят в 1 л 72%-ной серной кислоты в течение 2 ч для удаления полисахаридов. Анализ на отсутствие полисахаридов проводят по методу ГЖХ. Неорганические примеси удаляют промывкой 0,1 н. соляной кислотой в течение 24 ч с последующей промывкой водой до отсутствия ионов хлора по AgNO<sub>3</sub>-индикатору. Содержание золы в очищенном продукте на более 0,05%.

Твердый остаток, содержащий 24,5 г лигнина и влагу, подвергают обработке по режиму примера 1, беря в качестве органической среды октан в количестве 368 мл (15:1) и вводя в реакционную массу 60% азотную кислоту в количестве 98 г в пересчете на 10% азотную кислоту (4:1). Время реакции составляет: 20 ч прибавления азотной кислоты + 4 часа выдержки = 24 ч. Получают 4 г основного вещества и 4,5 г непрореагировавшего остатка. Выход целевого продукта (Iв) – 4 г. Характеристика продукта: N – 6,02%, ОСН<sub>3</sub> – 4,12%, СООН – 10,68%. 7%-ный водный раствор продукта понижает поверхностное натяжение воды на границе с воздухом до 40 мН/м.

Исследование свойств целевого продукта в ТМС проводят сравнивая эффективность его действия при замене ОП-7 или ОП-10 на целевой продукт в препарате цистерн (1), используемом для очистки емкостей. Состав цистерина, мас.ч.: талловое

масло – 11, карбонат натрия – 12, уайт-спирит 79, ОП-7 или ОП-10 – 5, вода 4,8.

Вместо 5 мас.ч. ОП-7 или ОП-10 в препарат включают 2,5 мас.ч. целевого продукта, исследование проводят по следующей методике:

В качестве емкости используют 3 стакана (1 л), изготовленных из нержавеющей стали, алюминия и стекла. На дно стакана и на стенки наносят кисточкой слой (2/3 от высоты стенок) сырой нефти (60 мл). Заливают в загрязненный нефтью стакан 0,7 л испытуемого раствора: 1) эталон сравнения – цистерин, 2) раствор с 2,5 мас.ч. целевого продукта (Ia) вместо 5 мас.ч. ОП-7 или ОП-10, 3) раствор с целевым продуктом (Iб), 4) раствор с целевым продуктом (Iв). Перемешивают раствор с помощью мешалки, вращающейся со скоростью 300 об/мин в течение 15 мин, затем раствор сливают в отдельную колбу. Если поверхность стенки и дна стакана после отмывки остается загрязненной не более чем на 10%, то этот цикл отмывки считается удачным. Затем использованный раствор применяют опять до тех пор, пока поверхность стакана после отмывки ни останется загрязненной более чем на 10%. Подсчитывается число циклов использования раствора.

Результаты сравнения, приведенные в таблице, показывают, что композиция ТМС с использованием целевого продукта вместо ОП-7 или ОП-10 в 2 раза более эффективна, а при этом расход целевого продукта (2,5 мас.ч.) в 2 раза меньше чем ОП-7 или

ОП-10 (5 мас.ч.), т.е. фактически эффективность целевого продукта выше ОП-7 и ОП-10 в 4 раза. Кроме того эмульгаторы ОП-7 и ОП-10 являются биологически неразлагаемыми, в то время как целевой продукт, полученный из растительного сырья является биологически разлагаемым и может быть использовано без ущерба для экологии.

Таким образом, целевой продукт превосходит известные эмульгаторы ОП-7 и ОП-10 по эффективности эмульгирующего действия, и не представляет опасности для экологии. Кроме того целевой продукт, получаемый на основе отходов деревоперерабатывающей промышленности значительно дешевле ОП-7 и ОП-10 и способ его получения технологически проще.

#### Формула изобретения

Способ получения эмульгатора, исходя из производного лигнина, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве производного лигнина используют гидролизный лигнин и процесс проводят путем обработки гидролизного лигнина 50–60%-ной азотной кислотой в среде инертной органической жидкости при температуре 70–100°C и соотношении реагентов 100%-ная азотная кислота, мас.ч.: абс.сух. лигнин (мас.ч.): органическая жидкость (об.ч.) = (1–4):1:(5–15) с непрерывным удалением из реакционной смеси непрореагировавшей азотной кислоты на установке типа Дина-Старка и последующим выделением целевого продукта из твердого остатка экстракцией.

Материал, из которого изготовлена емкость	Число циклов использования растворов			
	цистерин	раствор с целевым продуктом вместо ОП-7 или ОП-10		
		Ia	Iб	Iв
Н/сталь	3	6	7	6
Алюминий	2	4	4	4
Стекло	2	4	5	4

Редактор А.Иванова

Составитель М.Беркович  
Техред М.Моргентал

Корректор А.Обручар

Заказ 1070

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101