

**УКРАЇНА****(19) UA (11) 120096 (13) C2**
(51) МПК (2019.01)**C05G 3/00**
C05B 7/00
C05C 3/00
C05G 1/00
C05G 5/00
C01B 32/30 (2017.01)**МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ****(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2016 11461	(72) Винахідник(и): Коннелл Ангус (CA), Педерсен Ерік (CA), Айер Сатиш (CA), Кнолл Річард (CA)
(22) Дата подання заявки: 01.06.2015	(73) Власник(и): СУЛВАРІС ІНК., 6443, 2nd Street SE Calgary, Alberta T2H 1J5, Canada (CA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.10.2019	(74) Представник: Портна Людмила Семенівна, реєстр. №150
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 62/005,062	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 95/12560 A1, 11.05.1995 WO 2008/022461 A1, 28.02.2008 FR 877865 A, 05.01.1943 FR 756614 A, 13.12.1933 US 2985643 A, 23.05.1961 US 3218149 A, 16.11.1965 US 4461648 A, 24.07.1984 US 6306248 B1, 23.10.2001 US 7585652 B2, 08.09.2009 US 8198211 B2, 12.06.2012 US 8278080 B2, 02.10.2012
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 30.05.2014	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: US	
(41) Публікація відомостей про заявку: 27.03.2017, Бюл.№ 6	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.10.2019, Бюл.№ 19	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/CA2015/050504, 01.06.2015	

(54) ПОВІЛЬНОДІЮЧЕ ДОБРИВО НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОЇ БІОМАСИ**(57) Реферат:**

Винахід стосується повільнодіючого добрива, що отримують з активованої біомаси та способу його отримання. Заявлено добриво, яке містить карбонізовану кислотою мікропористу матрицю, отриману з активованої парою або хімічно дефібрильованої розпушеної біомаси, та продукт реакції отримання добрива із залишкової кислоти з процесу карбонізації та щонайменше одного добавленого попередника добрива. Біомаса може включати активовану парою деревну муку. Розпушену біомасу можуть карбонізувати комбінацією сірчаної та фосфорної кислоти з наступним насиченням аміаком для отримання сульфату амонію та фосфату моно- та діамонію. Продукт реакції отримання добрива адсорбується на вуглецевій матриці, що призводить до повільного вивільнення, коли дану речовину вносять у ґрунт.

UA 120096 C2

Область винаходу

[0001] Цей винахід відноситься до нового повільнодіючого добрива, що отримують з активованої біомаси, та способів його отримання.

Рівень техніки

5 [0002] Для постачання живильних речовин рослинам, що вирощуються, та для подовження або сповільнення вивільнення живильних речовин з добрив було розроблено багато методик. Добриво часто вносять у ґрунт у вигляді приготованої формуляції твердої гранули або порошку, або у вигляді рідини.

10 [0003] В основному існує два типи добрив, водорозчинні добрива та "повільнодіючі" добрива. Хоча водорозчинні добрива звичайно менш дорогі, ніж повільно діючі добрива, вони мають недолік через дуже швидке вимивання живильних речовин всередину та через ґрунт. Повільнодіючі добрива призначені для вивільнення живильних речовин для рослин або ґрунту протягом тривалого періоду часу, що є більш ефективним, ніж багаторазове внесення водорозчинних добрив. Тому повільнодіючі добрива (що також називають добривами з регульованим вивільненням або зі сповільненим вивільненням) мінімізують частоту, з якою рослина повинна отримувати добрива, а також зменшують або мінімізують вимивання. Основна перевага повільнодіючих добрив полягає в оптимальному вивільненні та абсорбції живильної речовини, що поглинається коренями сільськогосподарської культури, протягом періоду зростання, таким чином мінімізуючи втрату живильної речовини і забезпечуючи більш високу економічну вигоду.

20 [0004] Деякі тверді водорозчинні добрива можуть бути перетворені у повільно діючі добрива шляхом застосування різних покриттів. Деякі полімери також можуть зв'язувати первинні живильні речовини, такі як азот, у нерозчинну форму. Полімерні покриття, такі як продукти конденсації сечовини-формальдегіду (МФ), такі як поліуретан, широко використовуються як повільнодіючі азотні добрива для сільськогосподарських культур, декоративних рослин і трав. Речовини із сечовино-формальдегідних добрив можуть постачатися як у вигляді рідин, так і у вигляді твердих речовин. Такі речовини звичайно містять щонайменше 28 % азоту, у значній мірі у водорозчинній формі із сповільненою доступністю.

25 [0005] МФ-добрива із сповільненим вивільненням можуть отримувати шляхом проведення реакції сечовини та формальдегіду при підвищених температурах у лужному розчині для отримання метилольних сечовин. Метилольні сечовини потім підкислюють для полімеризації метилольних сечовин у метиленові сечовини, що збільшує довжину ланцюга, якщо забезпечується продовження протікання реакції. Ці полімери метиленової сечовини, як правило, мають обмежену водорозчинність і, таким чином, вивільняють азот протягом тривалого періоду. Такі МФ-добрива звичайно включають суміш полімерів метиленової сечовини, які звичайно мають деякий діапазон молекулярних мас, і зрозуміло, що вони повинні повільно розкладатися під дією мікроорганізмів до водорозчинного азоту. МФ-добрива звичайно підрозділяють на категорії за кількістю та властивостями вивільнення з них нерозчинного у воді азоту.

40 [0006] Полімер, що покриває повільнодіючі добрива, має певні недоліки. Полімерна оболонка може тріскатися або отримувати пошкодження під час транспортування та маніпулювання, що призводить до необмеженого проникнення вологи та втрати здатності до повільного вивільнення. Полімерні оболонки частіше є мало здатними до біодеградації та накопичуються у ґрунті після повторного застосування.

45 [0007] Гранульовані азотомісні добрива виготовляли у промислових масштабах різними методиками з використанням продуктів на основі водорозчинного азоту, таких як сечовина, нітрат калію та фосфат амонію. Практичні переваги щодо обробки, змішування та зберігання таких гранул добрив є відомими та добре задокументованими. У відомому рівні техніки також було описано приготування гранульованих добрив з використанням повільнодіючих МФ-добрив.

50 [0008] Азотне добриво, що містить солі амонію, можуть отримувати шляхом абсорбції аміаку кислотою. Тим не менше, непокриті повільнодіючі формуляції таких добрив з розчинним азотом є невідомими.

Сутність винаходу

55 [0009] Загалом цей винахід включає повільнодіюче добриво, що містить карбонізовану кислотою мікропористу матрицю, утворену з розрихленої біомаси, та продукт реакції отримання добрива із залишкової кислоти з процесу карбонізації та щонайменше одного добавленого попередника добрива. Біомаса може містити волокнисту лігноцелюлозну біомасу, яку розрихлюють або дефібрилюють для створення структури, яка стає мікропористою при карбонізації та яка містить розкритий лігнін. В одному варіанті реалізації винаходу біомасу дефібрилюють шляхом газового розширення, термічними, механічними або хімічними

способами. В одному варіанті реалізації винаходу біомасу розрихлюють з використанням парового вибуху, розширення газу у надкритичному стані або термомеханічними способами.

[0010] В одному варіанті реалізації винаходу розрихлену біомасу карбонізують сірчаною кислотою або фосфорною кислотою, або комбінацією сірчаної та фосфорної кислот. Процес карбонізації призводить до того, що деяка кількість залишкової кислоти виявляється включеною до об'єму пор мікропористої структури, однак в одному варіанті реалізації винаходу, кількість використаної кислоти, регулюється таким чином, щоб уникати насичення об'єму пор. Потім до об'єму пор можуть добавляти попередник рідкого добрива, що призводить до проходження реакцій із залишковою кислотою та створення добрив всередині об'єму пор.

[0011] Якщо розрихлену біомасу карбонізують сірчаною кислотою, то в якості попередника добрива можуть добавляти фосфорну кислоту з наступною дією аміаку як у газоподібній, так і в рідкій формі. Отримувані добрива містять сульфат амонію, при реакції між аміаком та залишковою сірчаною кислотою, та фосфат моно- або діамонію, при реакції між аміаком та фосфорною кислотою.

[0012] У іншому варіанті реалізації винаходу добавлений попередник добрива містить гідроксид калію, який буде реагувати із залишковою сірчаною кислотою з утворенням сульфату калію. Для проходження реакції з будь-якою надлишковою кількістю гідроксиду калію з утворенням додаткового сульфату калію можуть добавляти додаткову сірчану кислоту.

[0013] Якщо розрихлену біомасу карбонізують сірчаною кислотою, то частина сірчаної кислоти може реагувати з лігніном, розкритим під час процесу роз рихлення біомаси, з утворенням лігносульфонатів. Для практично повної карбонізації розрихленої біомаси можуть регулювати кількість сірчаної кислоти, що реагує з лігніном з утворенням лігносульфонатів, та залишати деяку кількість залишкової сірчаної кислоти в об'ємі пор карбонізованої мікропористої матриці для наступних реакцій утворення добрива.

[0014] Отже, в одному аспекті винахід включає повільнодіюче добриво, що містить карбонізовану кислотою мікропористу матрицю, отриману із розрихленої біомаси, та продукт реакції отримання добрива із залишкової кислоти з процесу карбонізації та щонайменше одного добавленого попередника добрива.

[0015] В одному варіанті реалізації винаходу попередник добрива містить один або більше з додаткової сірчаної кислоти, фосфорної кислоти, азотної кислоти, гідроксиду калію, аміаку, діоксиду сірки або сульфіді водню. Даний продукт може додатково містити мікроелемент, який може містити Mg, Cu, Zn, Fe, B, Mn або Mo.

[0016] В іншому аспекті винахід може включати спосіб утворення повільно діючого добрива, що містить стадії, на яких:

(а) карбонізують розрихлений матеріал біомаси будь-якою з або обома сірчаною кислотою та фосфорною кислотою з утворенням мікропористої вуглецевої матриці, що залишає залишкову кислоту в об'ємі пор, та

(b) додають попередник добрива для проходження реакції із залишковою кислотою з утворенням добрива.

В одному варіанті реалізації винаходу кількість кислоти вибирають таким чином, щоб після карбонізації залишався відкритий об'єм пор. Попередник добрива може бути газом або рідиною та добавлятися до відкритого об'єму пор. В одному варіанті реалізації винаходу біомасу перед карбонізацією розрихлюють паровим вибухом.

[0017] В іншому аспекті винахід може включати проміжний продукт для отримання добрива, що містить:

(а) карбонізовану кислотою мікропористу матрицю, отриману з розрихленої біомаси, яка має доступний об'єм пор, та

(b) залишкову кислоту з процесу карбонізації, імпрегновану в об'єм пор, у кількості за масою менше ніж 71 % проміжного продукту та/або менше ніж близько 80 % доступного об'єму пор.

Детальний опис переважних варіантів реалізації винаходу

[0018] Даний винахід відноситься до нового повільнодіючого добрива, що отримують з матеріалів з розрихленої волокнистої лігноцелюлозної біомаси. Біомасу розрихлюють за допомогою використання методик розрихлення, таких як паровий вибух або механічна дефібриляція. Як використовується у даному документі, фраза "розрихлена волокниста лігноцелюлозна біомаса" означає волокнисту лігноцелюлозну біомасу, яку розрихлили таким чином, щоб зруйнувати волокнисту структуру та зруйнувати або знищити структури клітинних стінок, тим самим створюючи мікропористу матрицю та збільшуючи доступну площу поверхні для реакції. Як використовується в даному документі, добриво зі сповільненим або регульованим вивільненням представляє собою добриво, що містить живильну речовину рослин у формі, яка сповільнює його доступність для засвоєння рослинами та використання

після застосування, або яка подовжує його доступність для рослини на значно більший період часу, ніж еталонне добриво з швидко доступною живильною речовиною, такою як нітрат амонію або сечовина, фосфат амонію або хлорид калію. Така затримка початкової доступності або збільшений період часу безперервної доступності може виникати за участю багатьох механізмів. Вони включають регульовану водорозчинність речовини шляхом напівпроникних покриттів, оклюзії, застосування білкових речовин або інших хімічних форм, шляхом повільного гідролізу водорозчинних сполук з низькою молекулярною масою або іншими невідомими способами. Без обмеження будь-якою теорією, повільнодіючі добрива за даним винаходом базуються на адсорбції добрива на мікропористій вуглецевій матриці.

[0019] Процес розрихлення біомаси може призводити до збільшеного об'єму пор та/або площі поверхні. Як використовується у цьому документі, об'єм пор означає величину порожнини (тобто «пустоти») проміжків у матеріалі та традиційно виражається у вигляді частини об'єму порожнин відносно загального об'єму, зі значенням між 0 та 1, або у вигляді відсоткового вмісту, зі значенням між 0 та 100 %.

[0020] В одному варіанті реалізації винаходу волокниста лігноцелюлозна біомаса містить матеріал, такий як деревні ошурки або деревні частинки, жом цукрової тростини, соломі зернових, кукурудзяний корм з початками та інший подібний матеріал. В одному переважному варіанті реалізації винаходу біомаса може містити деревну муку, таку як з порід дерева з м'якою деревиною, таких як сосна, отриману подрібненням або розтиранням деревних ошурок на частинки розміром у діапазоні від близько 100 мікрон до близько 500 мікрон.

[0021] Лігноцелюлозні волокна представляють собою клітинний композитний матеріал, що містить лігнін, целюлозу та геміцелюлози. Клітинні стінки утворюють з целюлозних мікрОВОЛОКОН, які включені до матриці з геміцелюлози та лігніну. Целюлозні мікрОВОЛОКОН складаються з целюлози, зібраної у довгі паралельні решітки, що перекриваються, у діаметрі кілька нанометрів. Жорсткість та орієнтація цих мікрОВОЛОКОН регулює розрихлення клітин. Геміцелюлоза представляє собою розгалужений гетерополімерний полісахарид з випадковою аморфною структурою зі слабкою міцністю. Лігнін представляє собою складну сітку з фенольних сполук, що знаходяться у другорядних клітинних стінках деревних тканин, та охоплює проміжки між іншими компонентами клітинних стінок, що робить стінки жорсткими та стійкими.

[0022] Розрихлення волокон, яке відбувається під час парового вибуху, призводить до розкриття волокон та повної або часткової деструкції клітинних стінок. Як пара, так і оцтова кислота, яка вивільняється з біомаси під час парового вибуху, запускають гідроліз геміцелюлоз. Лігнін стає розкритим на поверхні целюлозних мікрОВОЛОКОН та, в результаті цього, розкритий лігнін є більш легко доступним для реакцій in-situ. Створюється значне збільшення пористості та площі поверхні розрихленої біомаси. Насипна густина біомаси може знижуватися на більше ніж близько 30 %, 50 %, 100 %, 200 % або 300 %.

[0023] Розрихлення біомаси у цьому контексті у значній мірі подібне із попередньою обробкою біомаси у галузі виробництва біопалив. Мета полягає у значному збільшенні площі поверхні біомаси, тим самим збільшуючи чутливість біомаси до хімічної модифікації для наступних стадій обробки. Різні попередні види обробки розглядаються у статті Agbor et al., "Biomass Pretreatment: Fundamentals toward Application", Biotechnol. Advances 29 (2011) 675-685, яка у повному обсязі, у допустимих випадках, включена у цей документ шляхом посилання.

[0024] Розрихлення може проводитися шляхом гідротермічного процесу, такого як паровий вибух, який представляє собою відомий спеціалісту у даній галузі техніки процес. Паровий вибух представляє собою процес, в якому біомасу обробляють гарячою парою (від 180 до 240 °C) під тиском (від 1 до 8 МПа) з наступним вибуховим падінням тиску на біомасу, яке призводить до розриву жорсткої структури волокон біомаси. Різкий скид тиску дефібрилює целюлозні джгути, призводячи до розкриття об'єму пор розірваних клітин.

[0025] У цілому існує кілька доступних у промисловому масштабі процесів парового вибуху. В одному прикладі звичайно застосовується двостадійний процес, в якому матеріал спочатку нагрівають при пониженому тиску пари для попереднього нагріву біомаси, випаровують будь-яку залишкову воду та відкривають пористу структуру. Потім даний попередньо нагрітий матеріал стискають парою під високим тиском та насичують нею протягом заданого періоду часу, а потім швидко скидають тиск для вибухоподібного вивільнення пари з пор біомаси. Волокна біомаси практично роз'єднуються, призводячи до отримання розрихленого мікропористого матеріалу. В альтернативному процесі біомасу можуть транспортувати за допомогою шнека, що обертається всередині герметизованого циліндра, та стискати парою у різних точках уздовж шнека. У деяких з таких апаратів герметизацію тиску пари забезпечують пробкою з біомаси, а в інших - періодично діючими шлюзовими бункерами. Традиційний паровий вибух проводять тиском пари від близько 200 до близько 1000 фунтів/кв. дюйм (від 1,4

до 6,9 МПа) та періодами часу насичення від близько 2 секунд до кількох хвилин. Чим вища температура та тиск, та чим довший час насичення, тим відбувається більш повна фрагментація біомаси.

- 5 [0026] Показник інтенсивності обробки паровим вибухом (R_o) представляє собою залежність від тривалості реакції (t) та температури (T) у відповідності з наступним рівнянням (Overend and Chornet, 1987)

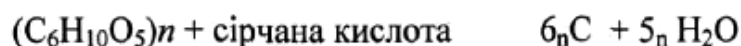
$$R_o = \int_0^t \exp\left(\frac{(T-100)}{14.75}\right) dt$$

- 10 Деструкція біомаси починається при значенні цього показника близько 2,0. При більш інтенсивних обробках ($R_o > 4$) можуть проходити реакції дегідратації та конденсації, та можуть руйнуватися цукру. В одному варіанті реалізації винаходу розрихлену біомасу створюють обробкою з показником інтенсивності більше ніж близько 2,0, переважно більше ніж близько 3,0, та переважніше більше ніж близько 4,0.

- 15 [0027] Відомі методики механічної, термічної та/або хімічної дефібриляції також можуть застосовуватися для отримання розрихленої біомаси. Наприклад, деревину можуть піддавати стадіям подрібнення та переробки, подібним тим, які застосовуються для отримання деревної маси. Як стадію попередньої обробки перед паровим вибухом також можуть застосовувати механічну дефібриляцію.

- 20 [0028] У переважному варіанті реалізації винаходу біомасу розрихлюють паровим вибухом. Без обмеження будь-якою теорією, застосування парового вибуху може давати розрихлену біомасу, насичену паром, яка буде конденсуватися у випадку, якщо біомаса миттєво гаситься кислотою при більш низькій температурі. Розрихлена біомаса, насичена паром, звичайно буде отримуватися у процесі парового вибуху при близько 120-200 °C. Оскільки конденсація пари
25 буде створювати вакуум, то кислота може швидко втягуватися у пори, залишаючись все ще концентрованою, перед тим як вона стане розбавленою через реакції дегідратації на поверхні частинки біомаси. Завдяки такому втягуванню кислоти у мікропористу структуру активованої біомаси, для завершення карбонізації може бути потрібно менше кислоти. Точно такий самий ефект може бути реалізований пропарюванням біомаси під високим тиском навіть після того як
30 її механічним шляхом розрихлили, таким чином даний механізм може застосовуватися для будь-якого типу активованої або подрібненої біомаси. В альтернативному варіанті, перед карбонізацією кислотою активована паром біомаса може охолоджуватися та/або висушуватися.

- 35 [0029] Карбонізована кислотою мікропориста матриця утворюється, коли джерело розрихленої біомаси дегідратується мінеральною кислотою або сумішшю мінеральних кислот. Наприклад, целюлоза розкладається на вуглець та воду:



- 40 Геміцелюлоза також дегідратується до вуглецю. Без обмеження будь-якою теорією, редукція у геміцелюлозі, викликана обробкою паровим вибухом означає, що у порівнянні з нерозрихленою біомасою, геміцелюлозами, що дегідратуються, витрачається менше кислоти.

- [0030] Реакція активованої біомаси з кислотою може включати введення сірчаної кислоти для карбонізації розрихленої біомаси для того, щоб створити мікропористу вуглецеву матрицю, яка буде служити в якості носія, що повільно вивільняється, для кінцевого добрива. Кількість
45 сірчаної кислоти будуть вибирати для практично повної карбонізації розрихленої біомаси, переважно без насичення об'єму пор. Мета вибору полягає у збереженні залишкового простору пор для добавлення до пористої структури щонайменше одного додаткового попередника добрива, який у подальшому може бути перетвореним у добрива. В одному варіанті реалізації винаходу кількість кислоти для карбонізації біомаси може визначатися так, щоб залишити
50 приблизно половину об'єму пор, заповненого залишковою кислотою. Потім може бути вибраний об'єм для попередника рідкого добрива для повного проходження реакції з кислотою та утворенням продукту реакції потрібного добрива.

- [0031] Карбонізація біомаси сірчаною кислотою традиційно потребує надлишку сірчаної кислоти. Наприклад, у патенті США № 8198211, що знаходиться у спільній власності заявника,
55 застосовували співвідношення мас більш ніж 1:1, у діапазоні від 2,5:1 (250 %) до 4,5:1 (450 %) кислоти до біомаси, що призводило до повної карбонізації, утримання та імпрегнування залишковим надлишком кислоти. У варіантах реалізації даного винаходу значно менша кількість

сірчаної кислоти все ще може призводити до значної або повної карбонізації розрихленої біомаси з деякою кількістю залишкової кислоти, що все ще присутня в об'ємі пор та доступна для перетворення у добриво.

[0032] В одному варіанті реалізації винаходу активована біомаса може бути карбонізована сірчаною кислотою, яка може бути від 40 до 100 % концентрованою сірчаною кислотою (за масовою часткою), переважно від 50 до 100 % та переважніше від 75 до 100 %). В одному варіанті реалізації винаходу речовину біомаси карбонізують кількістю сірчаної кислоти у діапазоні від близько 0,25 % до близько 200 % за масою. В одному варіанті реалізації винаходу співвідношення сірчаної кислоти складає за масою менше 100 % від розрихленої біомаси, переважно у діапазоні від близько 25 % до близько 99 %, в залежності від властивостей біомаси, інтенсивності обробки розрихлення біомаси, застосованої концентрації сірчаної кислоти та потрібної кількості залишкової сірчаної кислоти.

[0033] В іншому варіанті реалізації винаходу розрихлену біомасу можуть карбонізувати комбінацією сірчаної кислоти та фосфорної кислоти. Оскільки дані дві кислоти не реагують одна з одною, то кожна буде приймати участь у карбонізації розрихленої біомаси та залишатися у залишкових кількостях в об'ємі пор карбонізованої розрихленої біомаси. Оскільки сірчана кислота є більш реакційноздатною, то ймовірно, що сірчана кислота буде більше витратитися у реакціях дегідратації під час карбонізації, ніж фосфорна кислота. Тим не менше, як обговорювалося вище, в об'єм пор розрихленої біомаси будуть втягуватися обидві кислоти.

[0034] В іншому варіанті реалізації винаходу розрихлену біомасу можуть карбонізувати рідкою фосфорною кислотою. Фосфорна кислота плавиться при близько 42 °C та у вигляді рідини має густину близько 1,89 г/мл. Для прискорення процесу карбонізації переважним є попередній нагрів фосфорної кислоти перед додаванням до розрихленої біомаси. В одному варіанті реалізації винаходу фосфорну кислоту попередньо нагрівають від близько 100 °C до близько 180 °C. Сама по собі фосфорна кислота є менш щільною та в'язкою, що може забезпечити краще проникнення в об'єм пор.

[0035] Фосфорна кислота може застосовуватися у вигляді концентрованої кислоти або у вигляді розчину з щонайменше 50 % кислоти (за масовою часткою) та переважніше з щонайменше 75 %. В одному варіанті реалізації винаходу матеріал біомаси карбонізують кількістю фосфорної кислоти у діапазоні за масою біомаси від близько 100 % до близько 300 %. В одному варіанті реалізації винаходу співвідношення фосфорної кислоти складає за масою менше 300 % розрихленої біомаси, переважно в діапазоні від близько 200 % до близько 250 %, в залежності від властивостей біомаси, інтенсивності обробки розрихлення біомаси, вмісту біомаси, застосованої концентрації фосфорної кислоти та потрібної кількості залишкової кислоти.

[0036] На стадії карбонізації практично повної карбонізації розрихленої біомаси досягають за прийнятний період часу, що призводить до отримання мікропористої карбонізованої матриці з кислотою, включеної до доступного об'єму пор. Даний проміжний продукт перетворюють у добрива на наступній стадії. Швидкість карбонізації зростає через збільшену площу поверхні розрихленої біомаси. Тому потрібна кількість кислоти може залежати від інтенсивності застосованого способу розрихлення біомаси та/або розміру частинок розрихленої біомаси. Наприклад, якщо частинки деревини після парового вибуху мають розмір частинок менше ніж 16 меш (<1,19 мм), то для повної карбонізації розрихленої частинки деревини може бути достатнім масове співвідношення кислоти: деревини близько 1:1 або менше (використовуючи концентровану сірчану кислоту). Може бути присутня кількість залишкової сірчаної кислоти, але уникають насичення об'єму пор матриці карбонізованої розрихленої біомаси.

[0037] Тому проміжний продукт для отримання добрива може містити:

(a) карбонізовану кислотою мікропористу матрицю, отриману з розрихленої біомаси, що має доступний об'єм пор, та

(b) залишкову кислоту з процесу карбонізації, імпрегновану в об'єм пор, в кількості менше ніж 71 % за масою проміжного продукту або менше ніж 80 % доступного об'єму пор.

[0038] В одному варіанті реалізації винаходу залишкова кислота міститься в кількості за масою менше ніж близько 60 %, переважно менше ніж близько 50 % та переважніше менше ніж близько 40 %. В іншому варіанті реалізації винаходу залишкова кислота охоплює менше ніж близько 80 %, переважно менше ніж близько 70 %, переважніше менше ніж близько 60 %) доступного об'єму пор.

[0039] Процес розрихлення біомаси розкриває лігнін. Без обмеження будь-якою теорією, частина добавленої сірчаної кислоти під час карбонізації реагує з розкритим лігніном з утворенням лігносульфонатів, які представляють собою полімери сульфонованого лігніну. Отримувані лігносульфонати можуть мати дуже широкий розподіл молекулярних мас, який

може залежати від інтенсивності застосованих способів розрихлення біомаси. Перетворення лігніну у лігносульфонат може регулюватися шляхом варіювання кількості кислоти та умов процесу, тобто температури шару. Невеликий надлишок кислоти може сприяти утворенню лігносульфонатів. Лігносульфонати є відомими в'язучими речовинами, що застосовують для створення пелет добрив. В результаті цього, отримувані частинки можуть перетворюватися у пелети без добавлених в'язучих або з пониженими вимогами щодо вмісту в'язучих речовин.

[0040] Сірчана кислота та/або фосфорна кислота, що заповнила карбонізовану матрицю, потім може реагувати з іншими хімічними речовинами, такими як аміак. Відкритий простір пор мікропористої вуглецевої матриці дозволяє проводити додавання попередника рідкого добрива з утворенням добрив. В одному варіанті реалізації винаходу, якщо для карбонізації застосовується лише сірчана кислота, то може добавлятися деяка кількість фосфорної кислоти. Залишкова сірчана кислота та добавлена фосфорна не реагують одна з одною й, отже, вони залишаються у тому ж стані. Даний проміжний продукт потім може реагувати з аміаком у формі як рідини, так і газу.

[0041] Введений аміак буде реагувати з різними кислотними компонентами з утворенням різних сполук. Наприклад, у випадку вуглецевої матриці, яка містить суміш сірчаної кислоти та фосфорної кислоти, сірчана кислота буде реагувати з аміаком з утворенням сульфату амонію, а фосфорна кислота буде реагувати з аміаком з утворенням фосфату моно- та діамонію. Обидві реакції є самовільними, а отриманий продукт буде містити змінні кількості кожної сполуки, в залежності від співвідношень кислот, що присутні у мікропорах біомаси. Утворення фосфату моно- та діамонію можуть регулювати зміною кількості аміаку, що вводять до реакційного шару, а різні сполуки можуть отримувати застосування різних кислот.

[0042] Отримуваний сульфат амонію буде кислим сам по собі (сіль сильної кислоти та слабкої основи). Переважно, що у присутності сполуки кислого добрива, фосфат може бути більш доступним для живлення рослин, стаючи менше чутливим до осадження в ґрунті з фосфатами кальцію або заліза. Кальцій, що присутній у ґрунті, буде дифундувати до вуглецевих пор лише з дуже низькою швидкістю, зберігаючи фосфати та сульфати, що містяться там, для живлення рослин.

[0043] В іншому варіанті реалізації винаходу для створення добрив для реакції з залишковою кислотою можуть добавляти інші основні сполуки. Наприклад, в якості попередника добрива можуть добавляти водний розчин гідроксиду калію, який буде реагувати із залишковою сірчаною кислотою у мікропористій матриці з утворенням сульфату калію та води. Ці та інші приклади попередників добрива, що добавляють, та отримуваних добрив можна побачити у наступній таблиці:

Таблиця

Хімічна речовина	Сполука, що утворюється
Сірчана кислота	Сульфат амонію з аміаком
Фосфорна кислота	Фосфат амонію з аміаком
Азотна кислота	Нітрат амонію з аміаком
Гідроксид калію	Сульфат калію з сірчаною кислотою
Гідроксид калію	Нітрат калію з азотною кислотою
Гідроксид калію	Фосфат калію з фосфорною кислотою
Аміак	Фосфат амонію, сульфат амонію, нітрат амонію
Діоксид сірки	Сульфід калію з гідроксидом калію
Сульфід водню	Сульфід калію з гідроксидом калію

[0044] На додаток до цього, якщо потрібно, можуть добавлятися мікроелементи у формі їх доступних солей, таких як один або більше з Mg, Cu, Zn, Fe, B, Mn та Mo.

[0045] Після чого отримувані частинки містять мікропористу вуглецеву матрицю, навантажену продуктами реакції отримання добрив в об'ємі пор, оптимальні мікроелементи та можуть включати розкриті лігносульфонати. Потім частинки, якщо необхідно, можуть змішувати з додатковими в'язучими та водою, та або гранулювати з використанням традиційних методик грануляції, або пелетизувати з використанням загальнодоступних грануляторів. Для покращення живильної цінності добрива може додаватися будь-яка інша доцільна сіль або мінеральна речовина. Потім гранульований або пелетизований продукт висушують з використанням звичайно відомих способів, відповідно до яких його охолоджують та, необов'язково, на нього можуть наносити покриття для запобігання пилоутворення та покращення здатності до зберігання. Отримувані продукти можуть використовувати як добрива

для посилення росту рослин. Вуглець в карбонізованій мікропористій матриці може діяти як заміщуваний субстрат так, що коли проникає вода та сполуки солей дисоціюють, то вуглець зв'язується з отримуваними аніонами та катіонами, призводячи до їх повільного вивільнення протягом тривалого періоду часу. Тому дані продукти можуть мати користь як повільнодіюча сполука водорозчинних добрив.

[0046] Надлишок кислоти та попередники добрив можуть застосовувати у формі добрива, яке буде асоційованим з мікропористою вуглецевою матрицею, але не адсорбуватися на вуглецевій матриці. Таким чином порція добрив може бути миттєво доступною з об'єму пор, тоді як інша порція буде зв'язаною та повільно вивільнятися. Пропорцію між миттєво доступним та добривом, що повільно вивільняється, можуть регулювати шляхом зміни надлишкової кількості кислоти та речовини попередника добрива.

Приклади

[0047] Приклад 1

[0048] На першій стадії біомасу в формі соснової деревної муки (діапазон розмірів приблизно 100-500 мікрон з вологовмістом близько 6 % за масою) активують парою шляхом насичення парою при 220 °C при 3 МПа з наступним вибуховим скидом тиску. Спостерігається розрихлення матеріалу за об'ємом на близько 30 %. Обробляють 1 кг розрихленої біомаси 2,86 кг концентрованою сірчаною кислотою (93 % за масовою часткою) для отримання мікропористої вуглецевої матриці. Нагрівання не потрібне, оскільки ця реакція є екзотермічною й, отже, вона протікає з вивільненням теплоти, яка буде піднімати температуру біомаси до 100-180 °C. Потім додають 2,86 кг концентрованої фосфорної кислоти (93 % за масовою часткою) для додаткового повного імпрегнування вуглецю разом з сірчаною кислотою, яка вже частково присутня у порах з першої стадії. Фосфорну кислоту можуть попередньо нагрівати до близько 150 °C. Більш висока температура шару допомагає знижувати густину та в'язкість фосфорної кислоти, що дозволяє їй дифундувати та проникати глибоко у пори вуглецевої матриці для утворення проміжного продукту. Отримуваний проміжний продукт насичують аміаком з використанням 1,82 кг газоподібного безводного аміаку з утворенням 7,71 кг продукту сульфату амонію та фосфату діамонію, адсорбованого у вуглецевій матриці. Співвідношення сульфату амонію та фосфату амонію можуть змінювати шляхом регулювання кількості сірчаної кислоти, що добавляється на першій стадії, та кількості фосфорної кислоти, що добавляється на другій стадії.

[0049] В іншому прикладі 1 кг розрихленої біомаси на основі сухої маси обробляють в одній стадії 5,72 кг суміші рівних кількостей сірчаної кислоти та фосфорної кислоти (кожна 93 %). Сірчана кислота та фосфорна кислота не реагують одна з одною та при такій обробці сірчана кислота, яка є більш сильною гігроскопічною кислотою, буде першою реагувати з біомасою, перетворюючи її у мікропористу вуглецеву матрицю, яка потім також буде дозволяти фосфорній кислоті дифундувати у пористу структуру вуглецевої матриці разом з сірчаною кислотою. Таким чином утворюється проміжний продукт з вуглецевою матрицею, імпрегнованою комбінацією сірчаної кислоти та фосфорної кислоти. Потім проміжний продукт насичують аміаком для отримання повільнодіючого добрива, що містить сульфат амонію та фосфат амонію у вуглецевій матриці.

[0050] Приклад 2

[0051] 1 кг розрихленої біомаси, як у Прикладі 1, вводять у реакцію з 5,72 кг концентрованої фосфорної кислоти (93 %) для перетворення біомаси у вуглець. Фосфорну кислоту попередньо нагрівають до 150 °C. Нагрівання також допомагає у зниженні густини та в'язкості фосфорної кислоти, сприяючи кращій дифузії у мікропори вуглецевої матриці. Даний проміжний продукт (вуглецева матриця, імпрегнована фосфорною кислотою) насичують аміаком за допомогою 1,82 кг безводного аміаку з утворенням 7,71 кг продукту фосфату діамонію.

[0052] Приклад 3

[0053] 1 кг проміжного продукту, утвореного у прикладі 2 вище, вводять у реакцію з 9,75 кг гідроксиду калію (у водному розчині) з утворенням 14,95 кг фосфату трикалію.

Тлумачення та визначення

[0054] Опис даного винаходу представлений з метою ілюстрації та опису, але не призначений бути вичерпним або обмежувачим винахід у даній розкритій формі. Багато модифікацій та варіацій будуть очевидними середнім спеціалістам у даній галузі техніки без відступу від обсягу та сутності винаходу. Варіанти реалізації винаходу вибрані та описані з метою найкращого пояснення принципів винаходу та практичного застосування, та для того, щоб надати можливість іншим середнім спеціалістам у даній галузі техніки зрозуміти винахід щодо різних варіантів реалізації з різними модифікаціями, які підходять для передбачуваного конкретного застосування.

[0055] Передбачається, що відповідні структури, речовини, дії та еквіваленти усіх способів або стадій плюс функціональні елементи у пунктах формули винаходу, що прикладаються до даного опису, включають будь-яку структуру, речовину або дію для виконання функції у комбінації з іншими заявленими елементами, як конкретно заявлено.

[0056] Посилання у описі на "один варіант реалізації винаходу", "варіант реалізації винаходу" тощо, вказують, що описаний варіант реалізації винаходу може включати конкретний аспект, ознаку, структуру або властивість, але не кожний варіант реалізації винаходу обов'язково включає такий аспект, ознаку, структуру або властивість. Більш того, такі фрази можуть, але не обов'язково, відноситися до такого ж варіанту реалізації винаходу, що відноситься до інших частин опису. Додатково, коли конкретний аспект, ознаку, структуру або властивість описують у поєднанні з варіантом реалізації винаходу, то він знаходиться у межах знань спеціаліста у даній галузі техніки для впливу або поєднання такого аспекту, ознаки, структури або властивості з іншими варіантами реалізації винаходу, описаними явним чином або ін. Іншими словами, будь-який елемент або ознака може комбінуватися з будь-яким іншим елементом або ознакою у різних варіантах реалізації винаходу, якщо тільки не існує очевидна або притаманна несумісність між ними двома, або це конкретно не виключається.

[0057] Додатково відмічається, що можуть бути окреслені пункти формули винаходу для виключення будь-якого необов'язкового елемента. Саме по собі, дане твердження призначене для того, щоб слугувати в якості попередньої підстави для застосування виключаючої термінології, такої як "виключно", "лише" тощо, у поєднанні з викладенням елементів формули винаходу або використання «негативного» обмеження. Терміни "переважно", "переважний", "надавати перевагу", "необов'язково", "може" та подібні терміни застосовують для вказання на те, що об'єкт, умова або стадія, являючись переважною, є необов'язковою (не потрібною) ознакою даного винаходу.

[0058] Форми однини слів включають посилання на множину, якщо лише контекст прямо не вказує на інше. Термін "та/або" означає будь-який один з об'єктів, будь-яку комбінацію об'єктів або всі з об'єктів, з якими асоціюється даний термін. Фраза "один або більше" легко розуміється спеціалістом у даній галузі техніки, особливо коли читається у контексті її застосування.

[0059] Як буде ясно спеціалісту у даній галузі техніки, для будь-якої або всіх цілей, особливо у термінах забезпечення письмового опису, всі діапазони, викладені у даному документі, також охоплюють будь-який та всі можливі піддіапазони, та комбінації їх піддіапазонів, а також окремі значення, що складають діапазон, особливо цілі значення. Викладений діапазон (наприклад, масові відсотки або вуглецеві групи) включає кожне конкретне значення, ціле, десяткове значення або належність у межах даного діапазону. Будь-який перелічений діапазон може легко розпізнаватися як достатньо описовий та такий, що дає можливість розбивати цей же діапазон на щонайменше дві рівні половини, третини, четвертини, п'яті або десяті частини. Як необмежувачий приклад, кожний діапазон, що обговорюється у даному документі, може бути легко розбитий на нижню третину, середню третину та верхню третину тощо. Як також буде ясно спеціалісту у даній галузі техніки, всі мовні конструкції, такі як "аж до", "щонайменше", "більш ніж", "менше ніж", "більше ніж", "або більше" тощо, включають викладене число, і такі терміни відносяться до діапазонів, які згодом розбиваються на піддіапазони, як обговорюється вище. Аналогічним чином, усі співвідношення, викладені у даному документі, також включають усі під співвідношення, що потрапляють у межі більш широкого діапазону.

[0060] Термін "близько" може відноситися до варіації $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 20\%$ або $\pm 25\%$ від вказаного значення. Наприклад, "близько 50" відсотків у деяких варіантах реалізації винаходу може нести варіацію від 45 до 55 відсотків. Для діапазонів цілих чисел термін "близько" може включати одне або два цілих числа, більше ніж та/або менше ніж вказане ціле число на кожному кінці діапазону. Якщо тільки у даному документі не вказано інше, термін "близько" припускається включає значення та діапазони, близькі до викладеного діапазону, які є еквівалентними у категорії функціональності композиції або варіанту реалізації винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Добриво, що містить карбонізовану кислотою мікропористу матрицю, отриману з активованої парою або хімічно дефібрильованої розпушеної біомаси, що має розкритий об'єм пор розірваних клітин, та продукт реакції отримання добрива, завантажений в об'єм пор мікропористої матриці, при цьому продукт реакції отримання добрива містить один або більше з сульфату амонію, фосфату моноамонію, фосфату діамонію, нітрату амонію, сульфату калію, нітрату калію, фосфату калію, сульфату калію або сульфіді калію.

2. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що карбонізована кислотою мікропориста матриця отримана з активованої парою розпушеної біомаси.
3. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що карбонізована кислотою мікропориста матриця отримана з хімічно дефібрильованої розрихленої біомаси.
- 5 4. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що продукт реакції отримання добрива містить один або більше з сульфату амонію, фосфату моноамонію, фосфату діамонію, сульфату калію або фосфату калію.
5. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що продукт реакції отримання добрива містить комбінацію сульфату амонію і фосфату моноамонію.
- 10 6. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що додатково містить мікроелемент.
7. Добриво за п. 6, яке **відрізняється** тим, що як мікроелемент містить один або більше з Mg, Cu, Zn, Fe, B, Mn або Mo.
8. Добриво за будь-яким з пп. 1-7, яке **відрізняється** тим, що частина продукту реакції отримання добрива не адсорбується на матриці та частина продукту реакції отримання добрива адсорбується на матриці.
- 15 9. Добриво за будь-яким з пп. 1-8, яке **відрізняється** тим, що додатково містить лігносульфонат, отриманий з розкритого лігніну розпушеної біомаси.
10. Спосіб утворення добрива, що включає наступні стадії, в яких:
 - (а) здійснюють карбонізацію розпушеного матеріалу біомаси будь-якою з або обома: сірчаною кислотою та фосфорною кислотою з утворенням мікропористої вуглецевої матриці, що залишає залишкову кислоту в об'ємі пор мікропористої вуглецевої матриці, при цьому біомасу розпушують шляхом парового вибуху або хімічною дефібриляцією, перед карбонізацією, для отримання розкритого об'єму пор розірваних клітин; та
 - (б) додають попередник добрива для проходження реакції із залишковою кислотою з утворенням добрива в об'ємі пор мікропористої вуглецевої матриці.
- 25 11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що перед карбонізацією біомасу розпушують шляхом парового вибуху.
12. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що перед карбонізацією біомасу розпушують шляхом хімічної дефібриляції.
- 30 13. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що перед карбонізацією біомасу розпушують шляхом парового вибуху, та спосіб механічної дефібриляції використовують як стадію попередньої обробки для парового вибуху.
14. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що біомасу розрихлюють шляхом парового вибуху, що має показник інтенсивності більше ніж близько 2,0.
- 35 15. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що розпушений матеріал біомаси карбонізують кількістю сірчаної кислоти з менше ніж або рівним 93 % співвідношенням за масою кислоти і біомаси.
16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що розпушений матеріал біомаси карбонізують кількістю сірчаної кислоти з від більше ніж 25 % до менше ніж або рівним 93 % співвідношенням за масою кислоти і біомаси.
- 40 17. Спосіб за будь-яким з пп. 10-16, який **відрізняється** тим, що до відкритого об'єму пор, залишеного після використання кислоти, додають попередник добрива.
18. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що біомасу розпушують шляхом парового вибуху, і при цьому паровий вибух включає обробку біомаси парою при температурі від 180 до 240 °C під тиском від 1 до 8 МПа.
- 45 19. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що біомасу розпушують шляхом парового вибуху, і при цьому стадія карбонізації включає гасіння розпушеного матеріалу біомаси, насиченого парою, при температурі від 120 до 200 °C, яке здійснюють шляхом парового вибуху, з однією або з обома сірчаною кислотою та фосфорною кислотою при більш низькій температурі, ніж температура розпушеного матеріалу біомаси.
- 50 20. Спосіб за будь-яким з пп. 10-19, який **відрізняється** тим, що насипна густина розпушеної біомаси щонайменше на 30 % менше насипної густини біомаси до розпушення.
21. Спосіб за п. 20, який **відрізняється** тим, що насипна густина розпушеної біомаси щонайменше на 50 % менше насипної густини біомаси до розпушення.
- 55 22. Спосіб за п. 21, який **відрізняється** тим, що насипна густина розпушеної біомаси щонайменше на 100 % менше насипної густини біомаси до розпушення.
23. Спосіб за п. 22, який **відрізняється** тим, що насипна густина розпушеної біомаси щонайменше на 200 % менше насипної густини біомаси до розпушення.
24. Спосіб за п. 23, який **відрізняється** тим, що насипна густина розпушеної біомаси щонайменше на 300 % менше насипної густини біомаси до розпушення.
- 60

25. Проміжний продукт для отримання добрива, який містить:

(а) карбонізовану кислотою мікропористу матрицю, отриману з активованої парою або хімічно дефібрильованої розпушеної біомаси, що має розкритий об'єм пор розірваних клітин, при цьому мікропориста матриця має доступний об'єм пор, та

5 (b) залишкову кислоту з процесу карбонізації, імпрегновану в об'єм пор, в кількості менше ніж 71 % за масою проміжного продукту.

26. Проміжний продукт за п. 25, який **відрізняється** тим, що залишкова кислота імпрегнована в об'єм пор в об'ємі, що займає менше ніж 80 % доступного об'єму пор.

10 27. Проміжний продукт за п. 26, який **відрізняється** тим, що залишкова кислота займає менше ніж 70 % доступного об'єму пор.

28. Проміжний продукт за п. 27, який **відрізняється** тим, що залишкова кислота займає менше ніж 60 % доступного об'єму пор.

29. Проміжний продукт за п. 28, який **відрізняється** тим, що залишкова кислота присутня у кількості за масою менше ніж 60 %.

15 30. Проміжний продукт за п. 29, який **відрізняється** тим, що залишкова кислота присутня у кількості за масою менше ніж 50 %.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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