



(51) МПК  
**C08H 5/04** (2006.01)  
**C07G 1/00** (2006.01)  
**C08B 11/00** (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004121725/04**, **15.07.2004**

(24) Дата начала действия патента: **15.07.2004**

(45) Опубликовано: **20.01.2006 Бюл. № 02**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 206567 A1, 01.01.1968.**  
**SU 340666 A1, 01.01.1972.**  
**RU 2185386 C1, 20.07.2002.**  
**US 4767499 A, 30.08.1988.**

Адрес для переписки:  
**656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,  
 Алтайский государственный университет, отдел  
 информации, Н.А. Богатыревой**

(72) Автор(ы):  
**Леонов Вадим Вячеславович (RU),  
 Галочкин Александр Иванович (RU),  
 Кузьмина Инна Валерьевна (RU)**

(73) Патентообладатель(ли):  
**Государственное образовательное учреждение  
 высшего профессионального образования  
 Алтайский государственный университет (RU)**

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СЕРНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей сернокислых эфиров лигноуглеводных материалов, и могут быть использованы в качестве химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин. Способ получения водорастворимых сернокислых эфиров лигноуглеводных материалов на основе целлюлозы заключается в том, что материал активируют едким натром, а затем действуют фторсульфонатом натрия. Активацию механически измельченного лигноуглеводного материала, состоящего из целлюлозы, лигнина и

гемицеллюлоз без его предварительного разделения на компоненты, проводят в течение 1 ч при температуре 70°C, а взаимодействие проводят в среде изопропилового спирта при температуре 50-90°C в течение 3-15 ч при мольном соотношении реагентов лигноуглеводный материал и фторсульфонат натрия 1:1-1.75. Изобретение обеспечивает использование всего лигноуглеводного материала, удешевляется конечный продукт, реализуется возможность безотходной технологии, улучшается экологическая обстановка, сернокислые эфиры лигноуглеводных материалов обладают более широким спектром свойств. 4 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C08H 5/04* (2006.01)*C07G 1/00* (2006.01)*C08B 11/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004121725/04, 15.07.2004**(24) Effective date for property rights: **15.07.2004**(45) Date of publication: **20.01.2006 Bull. 02**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,  
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel  
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Leonov Vadim Vjacheslavovich (RU),  
Galochkin Aleksandr Ivanovich (RU),  
Kuz'mina Inna Valer'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
Altajskij gosudarstvennyj universitet (RU)**

(54) **METHOD OF PREPARING WATER-SOLUBLE SULFURIC ACID ESTERS OF LINGO-CARBOHYDRATE MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: industrial organic synthesis.

SUBSTANCE: invention concerns preparation of sodium salts of sulfate esters of lingo-carbohydrate materials, which can be used as chemical additives to control properties of washing fluids used in boring oil and gas wells. Method of preparing water-soluble sulfuric acid esters of cellulose-based lingo-carbohydrate materials consists in that material is activated with sodium hydroxide and then affected by sodium fluorosulfonate. Activation of mechanically divided lingo-carbohydrate material composed of

non-preliminarily separated cellulose, lignin, and hemicelluloses is conducted for 1 h at 70°C and reaction is carried out in isopropyl alcohol for 3-15 h at 50-90°C and molar ratio of lingo-carbohydrate material to sodium fluorosulfonate equal to 1:(1-1.75).

EFFECT: enabled utilization of total amount of lingo-carbohydrate material, reduced price cost of final product, improved environmental condition, and widened spectrum of properties of final product.

4 tbl, 15 ex

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей серноокислых эфиров лигноуглеводных материалов, и могут быть использованы в качестве химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин.

5 Известны способы сульфатирования лигнина - одного из основных компонентов лигноуглеводных материалов [В.С. Лисова, В.М. Резников. О природе серы в продуктах сульфирования диоксанлигнина "нейтральным" пиридинсульфотриоксидом. Химия древесины, 1980, №2, с.64-67] путем обработки исходного лигнинсодержащего сырья, например, гидролизного лигнина, серным ангидридом или его комплексом с пиридином, как  
10 в твердой фазе, так и в органических растворителях. Реакцию проводят в ампуле, содержащей диоксанлигнин и пиридинсульфотриоксид, при температуре 136±138°C в течение 3±3,5 ч, в результате чего получают продукты следующего состава: С - 60,4%; Н - 6,2%; S - 3,75%; -OCH<sub>3</sub>-групп - 11,4%; S/OCH<sub>3</sub> - 0,33%; сульфоксильных групп - 0,27 мг ·экв/г. Известны также способы получения водорастворимых сульфоалкильных эфиров,  
15 древесины [патент РФ №2185386. Бюл. №20. Способ сульфозетилирования лигноуглеводных материалов. А.И.Галочкин, И.В.Ананьина, Е.С.Путилова, 20.07.2002], получаемых путем обработки древесных опилок β-хлорэтилсульфонатом натрия соответственно. Степень замещения зависит от соотношения реагентов.

20 Из известных технических решений наиболее близким по научной и технической сущности к заявляемому объекту является способ получения серноокислых эфиров целлюлозы, растворимых в воде и водных щелочных растворах, предложенный в [авт. св. СССР №206567, А1. Способ получения серноокислых эфиров целлюлозы. Опубликовано 01.01.1968]. Согласно ему, серноокислые эфиры целлюлозы получают этерификацией целлюлозы фторсульфонатом натрия или аммония в щелочной среде при температуре  
25 50 °С в течение 5 часов при мольном соотношении - гликозидное звено целлюлозы: фторсульфонат натрия: NaOH=1:3:6. Реакцию проводят в спиртово-бензольной смеси (55 вес.% этанола и 45 вес.% бензола). Получают продукт, растворимый в воде и водных щелочных растворах, с содержанием S - 11.7%: Na - 8.4%.

30 Общие признаки прототипа и предлагаемого изобретения заключаются в том, что для получения водорастворимых серноокислых эфиров лигноуглеводных материалов используется фторсульфонат натрия.

К недостаткам прототипа следует отнести тот факт, что выделение целлюлозы из лигноуглеводных материалов является энергоемким и экологически небезопасным процессом, сопровождаемым образованием большого количества отходов (до 50%).

35 Целью изобретения является получение солей серноокислых эфиров лигноуглеводных материалов, растворимых в воде на 60±86% и в 5% растворе щелочи на 59±73%, т.е. целевого продукта с регулируемыми вязкостными характеристиками.

40 Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что на лигноуглеводный материал на основе целлюлозы действуют фторсульфонатом натрия в среде изопропилового спирта. В качестве материала на основе целлюлозы используют механически измельченный лигноуглеводный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, без разделения на компоненты.

45 Воздействие проводят при нагревании от 50°C до 90°C в течение от 3 ч до 15 ч. В результате получают высокорстворимые в воде и 5% водном растворе гидроксида натрия (NaOH) серноокислые эфиры лигноуглеводных материалов, данные эфиры следует считать высокозамещенным целевым продуктом (4 табл.).

50 Изобретение обеспечивает использование всего лигноуглеводного материала, удешевляется конечный продукт, реализуется возможность безотходной технологии, улучшается экологическая обстановка.

Преимущества заявляемого изобретения состоят в том, что в реакции сульфатирования используется весь лигноуглеводный материал (древесина различных пород и ее отходы, однолетние растения и т.п.), а не только целлюлоза - один из компонентов

лигноуглеводного материала. Кроме того, в данном изобретении в качестве среды для сульфатирования используется изопропиловый спирт, и значительное внимание уделено стадии механической предобработки древесины, которая проводится с целью частичного разрушения морфологической структуры древесины и повышения доступности для

действующего реагента гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводных материалов. Преимущества в использовании лигноуглеводных материалов заключаются: во-первых, с точки зрения доступности исходного сырья, древесина по сравнению с целлюлозой вне конкуренции, что значительно удешевляет стоимость конечного продукта; во-вторых, отпадает необходимость разделения лигноуглеводного комплекса на лигнин и углеводную части, что позволяет реализовать возможность безотходной технологии - все основные компоненты лигноуглеводных материалов: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы сульфатируются и в дальнейшем используются, что в значительной степени благоприятно отразится на экологической обстановке в лесозаготовительных; и в-третьих, сернокислые эфиры лигноуглеводных материалов обладают более широким спектром свойств, чем сернокислые эфиры целлюлозы.

Осуществление изобретения достигается следующим образом: навеску воздушно-сухого измельченного лигноуглеводного сырья на основе целлюлозы (фракция 0.15÷0.35 мм) помещают в реакционную колбу, содержащую 36 мл изопропилового спирта, добавляют 24 мл 30% NaOH и активируют в течение 1 ч при температуре 70°C. После активации небольшими порциями в колбу вносят фторсульфонат натрия ( $\text{NaSO}_3\text{F}$ ) и термостатируют при 50÷90°C в течение 3÷12 ч. Затем полученную массу нейтрализуют ледяной уксусной кислотой и отфильтровывают через стеклянный фильтр. Получение фторсульфоната натрия проводили по методике, описанной в [В.В.Токунова. Исследование в области синтеза сернокислых и карбоксиметилсернокислых эфиров целлюлозы. Дисс. М., 1969, с.136-164]. Полученный продукт тщательно отмывают на фильтре от неорганических примесей 80% метанолом и высушивают на воздухе. Состав полученных продуктов идентифицируют по данным анализа на содержание сульфо-групп (СГ) и по ИК-спектрам.

Пример 1. Навеску воздушно-сухого измельченного на вибромельнице лигноуглеводного сырья (древесина березы, фракция 0.15÷0.35 мм) массой 3.0 г помещают в реакционную колбу, содержащую 36 мл изопропилового спирта, добавляют 24 мл 30% NaOH, доводят температуру до 70°C и выдерживают в течение 1 ч при постоянном перемешивании. После активации температуру системы понижают до 50°C, добавляют небольшими порциями в течение 30 мин  $\text{NaSO}_3\text{F}$  из расчета 1 моль на 1 моль гидроксильных групп древесины и ведут синтез 3 ч. По окончании реакционную массу нейтрализуют ледяной уксусной кислотой и отфильтровывают через фильтр, промывают большими порциями 80% метанола и высушивают на воздухе. Полученный продукт содержит 20.9% сульфо-групп (СГ). Растворимость в воде и 5% водном растворе NaOH 70 и 59% соответственно.

Примеры 2-5 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различных температурах синтеза от 50°C до 90°C (табл.1). Оптимальная температура проведения сульфатирования, которая приводит к получению целевого продукта, составляет от 50°C до 90°C.

Примеры 6-9 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различной продолжительности синтеза от 3 до 15 ч (табл.2). Оптимальная продолжительность проведения сульфатирования, приводящая к получению целевого продукта составляет 3÷15 ч.

Примеры 10-13 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различных мольных соотношениях реагентов  $\text{NaSO}_3\text{F}$ : древесина от 0.25 моль до 1.75 моль  $\text{NaSO}_3\text{F}$  на 1 моль гидроксильных групп древесины (табл.3). Свойства получаемых водорастворимых сернокислых эфиров лигноуглеводных материалов на основе целлюлозы зависят от соотношения реагентов при оптимальных 1:1÷1.75.

Примеры 14, 15 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но с использованием в качестве исходного сырья различных лигноуглеводных материалов на основе целлюлозы

(табл.4).

Получаемые данным способом высокомолекулярные продукты содержат от 14.5 до 30.6% сульфо-групп, способны растворяться в воде от 40% до 86% и 5% водном растворе NaOH от 36% до 73% соответственно.

5

Пример	Т, °С	СГ, %	Растворимость, %		η/с
			H <sub>2</sub> O	NaOH (5%)	
1	50	20.9	70	59	1.83
2	60	17.6	79	56	1.84
3	70	18.1	82	73	1.27
4	80	17.8	77	67	1.57
5	90	17.0	79	61	1.68

10

Пример	Время, ч	СГ, %	Растворимость, %		η/с
			H <sub>2</sub> O	NaOH (5%)	
1	3	20.9	70	59	1.83
6	6	21.9	86	65	1.46
7	9	23.4	76	55	1.76
8	12	30.6	79	61	1.64
9	15	27.2	76	63	1.59

15

20

Пример	Соотношение реагентов сырье: NaSO <sub>3</sub> F	СГ, %	Растворимость, %		η/с
			H <sub>2</sub> O	NaOH (5%)	
1	1:1	20.9	70	59	1.83
10	1:0.25	15.1	40	36	2.77
11	1:0.50	18.2	63	46	2.10
12	1:0.75	18.8	71	58	1.67
13	1:1.75	21.4	84	70	1.43

25

30

Пример	Исходное сырье	СГ, %	Растворимость, %		η/с
			H <sub>2</sub> O	NaOH (5%)	
1	древесина березы	20.9	70	59	1.83
14	древесина сосны	10.3	64	60	1.70
15	солома пшеницы	14.5	69	70	1.43

35

#### Формула изобретения

Способ получения водорастворимых сернокислых эфиров лигноуглеводных материалов на основе целлюлозы, заключающийся в том, что материал активируют едким натром, а затем действуют фторсульфонатом натрия, отличающийся тем, что активацию механически измельченного лигноуглеводного материала, состоящего из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз без его предварительного разделения на компоненты, проводят в течение 1 ч при температуре 70°C, и взаимодействие проводят в среде изопропилового спирта при температуре 50-90°C в течение 3-15 ч при мольном соотношении реагентов лигноуглеводный материал и фторсульфонат натрия 1:1-1.75.

40

45

50