



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

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2008148427/04, 08.12.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.12.2008(45) Опубликовано: **27.06.2010** Бюл. № 18(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **SU 639898 A1, 30.12.1978. CN 101230547 A,
30.07.2008. CN 1329095 A, 02.01.2002. SU
169136 A1, 15.11.1991.**

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**Маркин Вадим Иванович (RU),
Михаилиди Александра Михайловна (RU),
Базарнова Наталья Григорьевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО МАТЕРИАЛА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической модификации лигноуглеводных материалов (ЛУМ) и предназначено для получения карбоксиметилловых эфиров лигноуглеводных материалов. Воздушно-сухие опилки лигноуглеводного материала (ЛУМ) обрабатывают в среде пропанола-2 или воды, гидроксидом натрия при мольном соотношении NaOH: OH-группы ЛУМ, равное 1:1. Затем монохлорацетатом натрия (Na-MХУК) в мольном соотношении Na-MХУК: OH-группы ЛУМ, равное 0,5:1. Обработку проводят под воздействием микроволнового излучения мощностью 210-800 Вт на частоте 2,45 гГц в

течение 10-30 с. Полученный продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе. Изобретение позволяет значительно сократить продолжительность получения карбоксиметилированных производных ЛУМ, получив при этом продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксиметильных групп. Карбоксиметилловые эфиры лигноуглеводных материалов могут быть использованы в различных областях, например в качестве реагентов для бурения нефтяных и газовых скважин, сорбентов в строительной индустрии и т.д. 3 табл.

RU 2 3 9 3 1 6 9 C 1

RU 2 3 9 3 1 6 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008148427/04, 08.12.2008**(24) Effective date for property rights:
08.12.2008(45) Date of publication: **27.06.2010 Bull. 18**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Markin Vadim Ivanovich (RU),
Mikhailidi Aleksandra Mikhajlovna (RU),
Bazarnova Natal'ja Grigor'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF OBTAINING CARBOXYMETHYLATED LIGNOCARBOHYDRATE MATERIAL UNDER EFFECT OF MICROWAVE RADIATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical modification of lignocarbhydrate materials (LCM) and is meant for synthesis of carboxymethyl esters of lignocarbhydrate materials. Air-dried chips of lignocarbhydrate material (LCM) are treated in a medium of propanol-2 or water with sodium hydroxide in molar ratio NaOH: OH-groups of LCM equal 1:1, and then with sodium monochloroacetate in molar ratio of sodium monochloroacetate to OH-groups of LCM equal to 0.5:1. Treatment is carried out under the effect of microwave radiation with

power of 210-800 W at frequency of 2.45 Hz for 10-30 seconds. The obtained product is washed with ethanol acidified with mineral acid and dried in air. Carboxymethyl esters of lignocarbhydrate materials can be used in different fields, e.g. as reagents for drilling oil and gas wells, sorbents in the construction industry etc.

EFFECT: invention enables to considerably shorten the duration of synthesis of carboxymethylated derivatives of LCM, thereby obtaining a product characterised by high content of carboxymethyl groups.

3 tbl, 25 ex

Изобретение относится к химической модификации лигноуглеводных материалов (ЛУМ) и предназначено для получения карбоксиметиловых эфиров лигноуглеводных материалов, которые могут быть использованы в различных областях, например в качестве реагентов для бурения нефтяных и газовых скважин, сорбентов, в строительной индустрии и др.

Известны способы карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов, основанные на реакции гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводного материала (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы) с монохлоруксусной кислотой или монохлорацетатом натрия в щелочной среде.



Для проведения реакции карбоксиметилирования ЛУМ используют различные способы, отличающиеся как методами предварительной обработки ЛУМ, так методами проведения реакции.

Так, в патенте [1] предлагается смешивать лигноуглеводный материал в виде опилок с твердым монохлорацетатом натрия (Na-МХУК), NaOH и водой (гидромодуль составляет $\approx 0,3$). Смесь подвергают интенсивному механическому измельчению при 20-80°C в течение 0,5-3 ч, в результате чего образуются водорастворимые карбоксиметилированные продукты. Растворимость в воде полученных продуктов - 87,9-96,0%, относительная вязкость щелочных растворов - 1,08-1,30.

В патенте [2] карбоксиметилирование лигноуглеводных материалов осуществляют твердофазным способом в отсутствие воды смешиванием твердых опилок лигноуглеводного материала, Na-МХУК, NaOH. Смесь подвергают интенсивному механическому измельчению при 10°C в течение 5-30 мин, в результате чего образуются водорастворимые карбоксиметилированные продукты. Растворимость в воде - 61,0-99,0%, относительная вязкость - 1,03-1,07.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому изобретению относится способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [3], принятый нами за прототип, который заключается в том, что исходный лигноуглеводный материал обрабатывают раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте в течение 0,5-6,0 ч при 20-150°C, затем монохлоруксусной кислотой (МХУК) в течение 0,5-4,0 ч при 20-60°C. При этом образуются водорастворимые продукты (на 30-94%) с содержанием карбоксиметильных групп 6,2-13,6%.

Основным недостатком прототипа является большая общая продолжительность процесса - от 1 до 10 ч. Также в прототипе предусматривается применение в качестве карбоксиметилирующего реагента МХУК, которая является более гигроскопичной, чем Na-МХУК, что снижает технологичность процесса.

Сущность заявляемого способа карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов под воздействием микроволнового излучения заключается в том, что для осуществления предлагаемого способа карбоксиметилирования используется микроволновое излучение мощностью 210-800 Вт на частоте 2,45 Гц. В качестве реактора используется бытовая микроволновая печь. При этом при значительном сокращении продолжительности процесса образуются продукты, имеющие более высокое, по сравнению с прототипом, содержание карбоксиметильных групп (КМГ). В этом и состоит технический результат изобретения.

Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов под воздействием микроволнового излучения осуществляется следующим образом.

К навеске древесины (5 г) прибавляют дистиллированную воду (2,5 мл) (50% влажность) или пропанол-2 (35 мл); добавляют предварительно измельченный NaOH (2,9 г), энергично перемешивают и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 210-800 Вт в течение 10-30 сек. После этого добавляют Na-МХУК (4,3 г), тщательно перемешивают и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 210-800 Вт в течение 10-30 сек или выдерживают при температуре 60°C в течение 1 ч.

Полученный продукт сушат на воздухе и затем отмывают 70%-ным этиловым спиртом, добавляя для нейтрализации 90%-ную уксусную кислоту, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид ионы с раствором нитрата серебра. Оптимальные соотношения реагентов (древесина, NaOH, Na-МХУК) при проведении процесса выбраны на основании результатов работы [4].

В качестве примера исходного ЛУМ используют древесину сосны с фракцией опилок 0,63-0,315 мм с влажностью до 5%. По нашим данным исходная древесина сосны в среднем содержит 48% целлюлозы, 27% лигнина. Общим для прототипа и заявляемого изобретения является карбоксиметилирование лигноуглеводного материала. В качестве исходного сырья для карбоксиметилирования используют ЛУМ без разделения их на отдельные гидроксилсодержащие компоненты.

Данное изобретение отличается от прототипа:

- 1) предварительную обработку NaOH проводят под воздействием микроволнового излучения мощностью 210-800 Вт в течение 10-30 сек;
- 2) в качестве карбоксиметилирующего реагента используют Na-МХУК;
- 3) в качестве реакционной среды используется вода;
- 4) стадию карбоксиметилирования проводят под воздействием микроволнового излучения мощностью 210-800 Вт в течение 10-30 сек.

Способ поясняется примерами.

Пример 1-3. К навеске древесины сосны (5 г) прибавляют дистиллированную воду (2,5 мл) (50% влажность); добавляют предварительно измельченный NaOH (2,9 г) (1 моль $\text{OH}_{\text{древесины}}$ - 1 моль NaOH), энергично перемешивают и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 800 Вт в течение 10-30 с. После этого добавляют Na-МХУК (4,3 г) (1 моль $\text{OH}_{\text{древесины}}$ - 0,5 моль Na-МХУК), тщательно перемешивают и выдерживают при температуре 60°C в течение 1 ч. Полученный продукт сушат на воздухе и затем отмывают 70%-ным этиловым спиртом, добавляя для нейтрализации 90%-ную уксусную кислоту, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид ионы с раствором нитрата серебра. В продукте определяют содержание карбоксиметильных групп методом кондуктометрического титрования. Свойства карбоксиметильных эфиров древесины сосны приведены в таблице 1.

Сравнение содержания КМГ в продуктах карбоксиметилирования свидетельствует, что обработка микроволновым излучением в течение 20-30 с способствует их увеличению их содержания, по сравнению с продуктом полученным без такой обработки.

Примеры 4-10. К навеске древесины (5 г) прибавляют пропанол-2 (35 мл); добавляют предварительно измельченный NaOH (2,9 г) (1 моль $\text{OH}_{\text{древесины}}$ - 1 моль NaOH), энергично перемешивают и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 210-700 Вт в течение 20-30 сек (стадия I). После этого добавляют Na-МХУК (4,3 г) (1 моль $\text{OH}_{\text{древесины}}$ - 0,5 моль Na-МХУК), тщательно перемешивают и подвергают воздействию микроволновым излучением

мощностью 210-700 Вт в течение 20-30 сек. (стадия II). Выделение продуктов проводят аналогично примерам 1-3. Свойства продуктов представлены в таблице 2.

Примеры 11-25. К навеске древесины (5 г) прибавляют дистиллированную воду (2,5 мл) (50% влажность); добавляют предварительно измельченный NaOH (2,9 г) (1 моль $\text{OH}_{\text{древесины}}$ - 1 моль NaOH), энергично перемешивают и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 210-800 Вт в течение 20-30 сек (стадия I). После этого добавляют Na-MXUK (4,3 г) (1 моль $\text{OH}_{\text{древесины}}$ - 0,5 моль Na-MXUK), тщательно перемешивают и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 210-800 Вт в течение 20-30 сек (стадия II). Выделение продуктов проводят аналогично примерам 1-3. Свойства продуктов представлены в таблице 3.

Из представленных данных следует, что предлагаемый способ карбоксиметилирования ЛУМ позволяет значительно снизить общую продолжительность карбоксиметилирования (с 1-10 ч до 1 мин), при этом получая продукты со сравнимым содержанием КМГ или более высоким. Следует отметить, что осуществление способа карбоксиметилирования в среде воды приводит к получению продуктов с более высоким содержанием КМГ, чем при проведении процесса в среде пропанола-2.

Таблица 1

Свойства карбоксиметилированной древесины сосны, подвергнутой микроволновому излучению на стадии обработки NaOH

№ примера	Продолжительность микроволнового излучения, сек		КМГ, %
	Без предобработки		
			13,4
1	10		8,5
2	20		14,9
3	30		15,1

Таблица 2

- Свойства продуктов реакции карбоксиметилирования в сред пропанола-2 в зависимости от продолжительности и мощности обработки микроволновым излучением

№ примера	Продолжительность микроволнового излучения на разных стадиях, сек		Мощность излучения, Вт	Содержание КМГ, %
	I	II		
4	20	20	700	6,8
5	20	20	560	9,3
6	20	20	360	11,0
7	20	20	210	10,5
8	30	30	700	10,2
9	30	30	560	8,4
10	30	30	360	7,1

Таблица 3

Свойства продуктов реакции карбоксиметилирования в среде воды в зависимости от продолжительности и мощности обработки микроволновым излучением

№ примера	Продолжительность микроволнового излучения на разных стадиях, сек		Мощность излучения, Вт	Содержание КМГ, %
	I	II		
11	20	20	800	27,1
12	20	20	700	25,9
13	20	20	560	18,9
14	20	20	350	11,6
15	20	20	210	ИД
16	20	30	800	20,9
17	20	30	700	20,4

	18	20	30	560	17,7
	19	20	30	350	13,5
	20	20	30	210	13,6
5	21	30	30	800	25,3
	22	30	30	700	22,5
	23	30	30	560	18,0
	24	30	30	350	16,2
	25	30	30	210	14,2

Библиографический список

- 10 1. Патент №2131884 (Россия) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов /Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В./ Оpubл. 1999.06.20. Бюл. №17.
- 15 2. Патент №2135517 (Россия) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. / Оpubл. 1999.08.27. Бюл. №24
3. Патент №2130947 (Россия) Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Заставенко Н.В., Крестьянникова Н.С./ Оpubл. 1999.05.27. Бюл. №15.
- 20 4. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В. Исследование реакции карбоксиметилирования древесины осины методом полного факторного эксперимента // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Вып.5. С.108-111.

25

Формула изобретения

Способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала под воздействием микроволнового излучения, заключающийся в том, что воздушно-сухие опилки лигноуглеводного материала в среде пропанола-2 обрабатывают гидроксидом

30 натрия, отличающийся тем, что при взаимодействии с гидроксидом натрия мольное соотношение NaOH: OH-группы ЛУМ - 1:1, а затем с монохлорацетатом натрия, мольное соотношение Na-MXУK: OH-группы ЛУМ - 0,5: 1, проводят обработку микроволновым излучением мощностью 210-800 Вт на частоте 2,45 Гц по 10-30 с, в

35 качестве реакционной среды также используют воду, затем продукт отмывают подкисленной минеральной кислотой, этанолом и высушивают на воздухе.

40

45

50