

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 193 568

(13)

C2

(51) МПК

C08B 11/10 (2000.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: [2000130943/04](#), 13.12.2000

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.12.2000

(45) Опубликовано: 27.11.2002 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2820788, 21.02.1958. US 2891057,
15.06.1959. DE 3009149, 24.09.1981. DE
2929002, 13.07.1982. SU 182131, 19.05.1966.
SU 287917, 03.12.1971.

Адрес для переписки:

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

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Галочкин А.И.,
Ананьина И.В.,
Ильина Н.В.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ СУЛЬФОМЕТИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей сульфометилловых эфиров лигноуглеводных материалов, которые могут быть использованы в качестве химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, для стабилизации цементных растворов в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации руд в горно-добывающей промышленности. Способ заключается в том, что на предварительно активированный материал на основе целлюлозы действуют эквимольной смесью дихлорметана и сульфита натрия в среде изопропилового спирта. Активацию проводят 28%-ным раствором гидроксида

натрия при температуре 80°C в течение 2,5 ч. В качестве материала на основе целлюлозы используют лигноуглеводный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы, без его разделения на компоненты. Воздействие осуществляют при температуре 65-135°C в течение 0,5-4 ч. Изобретение обеспечивает использование всего лигноуглеводного материала, удешевляется конечный продукт, реализуется возможность безотходной технологии, улучшается экологическая обстановка, сульфометилированные лигноуглеводные материалы обладают более широким спектром свойств. 3 табл.

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей сульфометилловых эфиров лигноуглеводных материалов, которые могут быть использованы в качестве химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, для стабилизации цементных растворов в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации руд в горнодобывающей промышленности.

Известны способы сульфометилирования целлюлозы и лигнина. Сульфометилирование целлюлозы проводится в присутствии NaOH хлорметилсульфонатом натрия при температуре 120-140°C. В качестве реакционной среды используются как спирты (изопропанол, н-пропанол, трет-бутанол), так и их смеси с толуолом. Было выяснено, что предпочтительно в качестве среды использовать спирты, т. к. при этом образуется более замещенная сульфометилцеллюлоза [Pat. 2820788 USA. Sodium sulfomethylcellulose /Filbert Wm.F., Fuller M.F. //Chem. Abstr. 1958. Vol. 52. 8. 6792^h]. Пурат (J.O.Porath) [Pat. 2891057 USA. Sulfomethyl cellulose /Jerker O. Porath //Chem. Abstr. 1959. Vol. 53. 18. 17508^e; Pat. 167712 Swed. **Sätt att framställa sulfomethylcellulosa** /Jerker O. Porath //РЖХим. 1960. 59846П] предложил способы получения сульфометилцеллюлозы с различными степенями замещения. Так, для получения сульфометилцеллюлозы со степенью замещения 0,03-0,1 алкалицеллюлозу обрабатывают 5-15 вес.% (считая на целлюлозу) хлорметансульфоновой кислоты или ее водорастворимой соли, для получения продуктов со степенью замещения 0,1-1,0 берут более 15% хлорметансульфоновой кислоты. Например, водорастворимую сульфометилцеллюлозу со степенью замещения 0,3 получают обработкой хлопкового пуха 33% раствором щелочи в течение 12 часов с последующим тщательным смешением щелочной целлюлозы с 40 г хлорметилсульфоната натрия, растворенного в 50 мл воды. Всю смесь помещают в сушильный шкаф при 90°C и выдерживают, пока содержание воды в смеси не сократится до 20% от исходной. Позже было предложено дополнение к этому способу получения, в результате которого образовывались нерастворимые в воде препараты, обладающие ионообменными свойствами [Pat. 171657 Swed. Sulfomethyl cellulose. /I. Jullander //Chem. Abstr. 1961. Vol. 55. 10. 9874]. В этом способе получения сульфитную целлюлозу высокой вязкости в виде порошка смешивают в автоклаве с мешалкой с 40% раствором NaOH, добавляя затем смесь, полученную путем взаимодействия сульфита натрия и дихлорметана (в автоклаве при 120°C). Реакцию щелочной целлюлозы с хлорметилсульфонатом натрия ведут в вакууме при 100°C и непрерывном перемешивании.

Исследование сульфометилирования технических лигнинов велось главным образом с целью придания им водорастворимых свойств и поиска путей его утилизации [Kin Z. Badania nad metylenosiarczynowaniem lignin technicznych. Przegląd Papierniczy, 1960. 16, N 5, S. 131-138; Pat. 171720 Swed. Sulfonated lignin products as tanning agents /**Adler E. , Hagglund E. K. M.** //Chem. Abstr. 1961. Vol. 55. 10. 9875^d;

Маджидова В.Е., Долимова Г.Н., Абдуазимов Х.Л. Сульфометилирование лигнинов. //Химия природ. соед., 1998, Вып. 2, С. 222-225] . Как правило, при этом лигнин обрабатывают водным раствором щелочи, нагревают и добавляют гидроксиметилсульфоокислоту, которую, в свою очередь, получают взаимодействием формальдегида и либо SO_2 , либо бисульфита натрия или калия.

Наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому изобретению является способ сульфометилирования целлюлозы, предложенный Фильбертом и Фуллером [Pat. 2820788 USA. Sodium sulfomethylcellulose /Filbert Wm.F., Fuller M.F. //Chem. Abstr. 1958. Vol. 52. 8. 6792^h], в котором при сульфометилировании древесной целлюлозы (ЦА) в изопропиловом спирте при температуре 140°C (1 час, автоклав) была получена сульфометилцеллюлоза со степенью замещения 0,39, полностью растворимая в воде. В смеси толуола и спирта (1: 1 по весу) в течение 3 часов при 125°C при действии на алкалицеллюлозу натрий-хлорметилсульфоната получается также полностью растворимая в воде сульфометилцеллюлоза со степенью замещения 0,25. Синтез проводят следующим образом: в автоклав с мешалкой загружают 10 г измельченной древесной целлюлозы, 10 г Na-хлорметилсульфоната, 7,5 г 97% NaOH, 10 г воды и 140 г 97% изопропилового спирта. Воздух вытесняют из аппарата 10-кратным эвакуированием и нагнетанием азота. Смесь быстро нагревают до 140°C, выдерживают при этой температуре 1 час и охлаждают. Полученный продукт нейтрализуют уксусной кислотой, отмывают от солей водным метанолом, сушат и получают Na-сульфометилцеллюлозу со степенью замещения 0,39, полностью растворимую в воде. Недостатком этого способа является тот факт, что выделение целлюлозы из лигноуглеводных материалов является энергоемким и экологически небезопасным процессом, сопровождаемым образованием большого количества отходов (до 50%).

В предлагаемом нами изобретении указанные недостатки устраняются следующим образом: в реакции сульфометилирования используется весь лигноуглеводный материал (древесина различных пород и ее отходы, однолетние растения и т.п.), а не только целлюлоза - один из компонентов лигноуглеводных материалов. Преимущества в использовании лигноуглеводных материалов заключаются в том, что, 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 часть, что позволяет реализовать возможность безотходной технологии - все основные компоненты лигноуглеводных материалов: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы сульфометилируются и в дальнейшем используются, что в значительной степени благоприятно отразится на экологической обстановке в лесозаготовительных и лесоперерабатывающих отраслях промышленности, а также на предприятиях химической переработки древесины, и, в-третьих, Na-сульфометилированные лигноуглеводные материалы обладают более широким спектром свойств, чем Na-сульфометилцеллюлоза или Na-сульфометиллигнин.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что лигноуглеводные материалы без разделения их на отдельные компоненты обрабатывают гидроксидом натрия, а затем смесью дихлорметана и сульфита натрия в среде изопропилового спирта.

Задачей изобретения является получение натриевых солей сульфометилированных лигноуглеводных материалов, растворимых в воде на 25-60% и в 2% растворе щелочи на 49-87% с регулируемыми вязкостными свойствами.

Таким образом, в предлагаемом изобретении имеется ряд преимуществ. Во-первых, это использование в качестве объекта сульфометилирования лигноуглеводных материалов без разделения их на отдельные компоненты

(целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы). Во-вторых, в данном изобретении значительное внимание уделено стадии взаимодействия лигноуглеводных материалов с NaOH, которая проводится как с целью образования алкалипроизводных лигноуглеводных материалов, так и с целью разрушения их морфологической структуры лигноуглеводных материалов и повышения доступности для действующего реагента гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводных материалов. В-третьих, исключается стадия образования сульфометилирующего реагента, т.е. на лигноуглеводные материалы действуют непосредственно смесью дихлорметана и сульфита натрия, что значительно сокращает время получения конечного продукта, а также исключает сложности, возникающие на стадии выделения и очистки хлорметилсульфоната натрия из реакционной смеси.

Осуществление изобретения достигается следующим образом: навеску (5 г) опилок древесины березы (фракция 0,75 и ниже) энергично перемешивают с 30 мл 28%-ного водного раствора NaOH и помещают в сушильный шкаф на 2,5 часа при температуре 80°C. Активированную таким образом древесину переносят в автоклав, добавляют расчетное количество эквимольной смеси сульфита натрия и дихлорметана (соотношение реагентов - из расчета OH-группы древесины: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 1: 0,4-1,6) и 150 мл изопропилового спирта в качестве растворителя. Реакцию проводят при температуре 65-135°C в течение 0,5-4 часов.

Для выделения полученного продукта отгоняют непрореагировавший дихлорметан, а также изопропиловый спирт и воду, затем оставшуюся часть подкисляют соляной кислотой для удаления остатков сульфита натрия в виде SO_2 и высушивают. Состав полученных продуктов идентифицируют по данным анализа на содержание серы и по ИК-спектрам. Содержание в конечном продукте хлорида натрия определяется аргентометрическим титрованием.

Пример

Навеску (5 г) опилок древесины березы (фракция 0,75 и ниже) энергично перемешивают с 30 мл 28%-ного водного раствора NaOH и помещают в сушильный шкаф на 2,5 часа при температуре 80°C. Активированную таким образом древесину переносят в автоклав, добавляют 12,3 г сульфита натрия, 12,4 мл дихлорметана и 150 мл изопропилового спирта. Реакцию проводят при температуре 100°C в течение 2 часов. Свойства получаемого при этом продукта описаны в табл. 1.

В таблице 1 показано влияние температуры реакции на процесс сульфометилирования древесины березы и данные анализа продуктов.

В таблице 2 показано влияние времени реакции на процесс сульфометилирования древесины березы и данные анализа продуктов.

В таблице 3 показано влияние соотношения реагентов на процесс сульфометилирования древесины березы и данные анализа продуктов.

Формула изобретения

Способ сульфометилирования материалов на основе целлюлозы, заключающийся в том, что на предварительно активированный материал на основе целлюлозы действуют эквимольной смесью дихлорметана и сульфита натрия в среде изопропилового спирта, отличающийся тем, что в качестве исходного материала на основе целлюлозы используют лигноуглеводный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, активацию проводят 28%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 80°C в течение 2,5 ч, в качестве реагента используют эквимольную смесь дихлорметана и сульфита натрия, воздействие осуществляют при температуре 65-135°C в течение 0,5-4,0 ч на весь лигноуглеводный материал.

Таблица 1

Влияние температуры реакции на процесс сульфометилирования древесины березы и данные анализа продуктов

№ п/п	T, °C	Растворимость, %		Содержание серы, %	CH ₂ SO ₃ H, %	α	η/с
		H ₂ O	NaOH (2%)				
1	65	25,0	56,7	4,23	12,56	0,11	1,83
2	80	46,9	63,7	7,43	22,06	0,21	1,66
3	100	60,5	86,7	8,33	24,73	0,25	1,23
4	120	58,9	86,6	8,47	25,14	0,27	1,25
5	135	54,8	78,37	7,23	21,46	0,21	1,38

*соотношение реагентов 1 : 1,6, τ = 2 ч.

α — степень замещения; η/с — приведенная вязкость, где η — относительная вязкость щелочного раствора продукта (в 2% NaOH), с — растворимость продукта в 2% растворе NaOH, %

Таблица 2

Влияние времени реакции на процесс сульфометилирования древесины березы и данные анализа продуктов

№ п/п	τ, ч	Растворимость, %		Содержание серы, %	CH ₂ SO ₃ H, %	α	η/с
		H ₂ O	NaOH (2%)				
1	0,5	32,5	54,5	4,75	14,10	0,12	1,85
2	1	41,3	61,2	6,96	20,66	0,20	1,68
3	2	60,5	86,7	8,33	24,73	0,25	1,23
4	3	52,4	68,51	7,00	20,78	0,20	1,55
5	4	49,4	56,0	5,01	14,87	0,13	1,84

*T = 100°C, соотношение реагентов 1 : 1,6

Таблица 3

Влияние соотношения реагентов на процесс сульфометилирования древесины березы и данные анализа продуктов

№ п/п	Соотношение реагентов	Растворимость, %		Содержание серы, %	CH ₂ SO ₃ H, %	α	η/с
		H ₂ O	NaOH (2%)				
1	1:1,6	60,5	86,7	8,33	24,73	0,25	1,23
2	1:1,0	59,7	75,1	6,01	17,84	0,16	1,41
3	1:0,8	37,7	58,9	4,19	12,44	0,11	1,77
4	1:0,4	32,9	48,6	3,98	11,82	0,10	2,03

*T = 100°C, τ = 2 ч.

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: [2000130943](#)

Дата прекращения действия патента: 14.12.2002

Извещение опубликовано: 10.06.2004БИ: 16/2004