

З. Т. Валишина, А. В. Косточко, М. В. Лузянина

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ АММИАКА

Ключевые слова: раствор аммиака, вязкость раствора, нитрат целлюлозы, кинетика деструкции.

Приведены результаты исследования кинетики денитрации и деструкции нитратов целлюлозы (N=11,2-1,32%) в водном растворе аммиака. Впервые установлены специфические особенности химизма деструкции НЦ в водных растворах аммиака, позволяющие на количественном уровне прогнозировать процесс регулирования вязкости растворов НЦ.

Keywords: ammonia aqueous solution, nitrate of cellulose, viscosity of solution, kinetics of destruction.

We have studied the characteristics of various nitrate cellulose in water solution (2-10%) of ammonium hydroxide at 40-90^o C. The peculiarity of kinetics of nitrate cellulose ammonolise is the NO₂ formation in a solution with a velocity of its accumulating twice of that of the reactions leading to NO₃ formation. Such nitrate cellulose transformation is agreed quite good with the known peculiarities of an alkaline hydrolysis of liquid nitroethers and nitrate cellulose. The knowledge of kinetics and mechanism of nitrate cellulose in an ammonia aqueous solution gives the possibility of a reliable prediction of denitration and destruction under various conditions.

Введение

Щелочное омыление – один из основных побочных процессов при получении нитратов целлюлозы (НЦ), предопределяющее его химическую чистоту и эксплуатационные характеристики. Он реализуется на этапе содовой обработки и часто применяется в технологической практике для эффективного снижения вязкостного показателя высокоазотных нитратов целлюлозы.

Вязкость раствора нитратов целлюлоз является одной из важнейших характеристик, которая предопределяет физико-механические, технологические свойства изделий на их основе.

Количественные сведения о кинетике взаимодействия НЦ со щелочью различной природы, позволяющие надежно прогнозировать денитрацию и деструкцию НЦ в различных условиях весьма ограничены. [1-3].

На мировом рынке среди промышленных марок НЦ большим потребительским спросом пользуются низковязкие НЦ (N=10,9-11,3%), в том числе и спирторастворимые.

Наиболее эффективным способом регулирования вязкостного показателя НЦ, получения низковязких и сверхнизковязких типов НЦ является деструкция специальной обработкой полученных НЦ. Применяются два основных метода:

- обработка водой при высокой температуре в автоклавах периодического или непрерывного действия [4]:

- обработка НЦ разбавленными растворами аммиака или других слабых оснований [1].

Несмотря на простоту и доступность метода снижения вязкости растворов НЦ обработкой растворами аммиака, этот метод не получил широкого промышленного применения. Для получения качественного продукта необходимы количественные данные о кинетике и механизме действия растворов аммиака с НЦ, позволяющие надежно прогнозировать денитрацию и деструкцию

НЦ в различных условиях. Эти вопросы остаются до сих пор не изученными.

В связи с этим проведены кинетические исследования действия растворов аммиака концентрации (0,03-10 % масс) при 40-90 °С на НЦ (N=11,1-13,2%) с различной степенью полимеризации, полученные из хлопковой и древесной целлюлоз.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны образцы НЦ с различным содержанием азота и со следующими характеристиками:

Образец № 1 – содержание азота- 12,3%; СП=60;
Образец № 2 - содержание азота 11,98%, СП=570;
Образец № 3- содержание азота 11,1%, СП=170;
Образец № 4 -содержание азота 11,94%, СП=420
Образец № 5 – содержание азота 13,2%, СП=350

Обработку НЦ в водном растворе аммиака проводили при периодическом перемешивании через гидрозатвор с обратным холодильником в круглодонной колбе при модуле 1:10 и температурах 40-90 °С. Отобранные пробы НЦ в процессе обработки трижды промывались в дистиллированной воде и сушились при комнатной температуре. Для анализа отобранные образцы сушились до постоянного веса в сушильном шкафу при 65°С. Жидкая проба после охлаждения подвергается очистке от взвеси НЦ путем фильтрации через воронку Шотта № 4.

Количество NO_2^- и NO_3^- в растворе определяли с помощью жидкостного хроматографа «Цвет 3006». В качестве сорбента в колонке хроматографа служит сорбент марки ХИКИ-1 с размером фракции 0,025 – 0,04. Относительная ошибка определения составляет 10 – 15%. Снижение содержания азота в твердом остатке НЦ в процессе денитрации параллельно оценивали классическим методом Берля-Лунге. Величины скоростей денитрации НЦ, рассчитанные из кинетических данных, полученных разными

методами анализа, показывают удовлетворительную сходимость.

Обсуждение результатов

Отличительной особенностью кинетики гидролиза НЦ является образование NO_2^- в растворе, скорость его накопления в 2 раза выше скорости реакций, приводящих к образованию NO_3^- (рис.1).

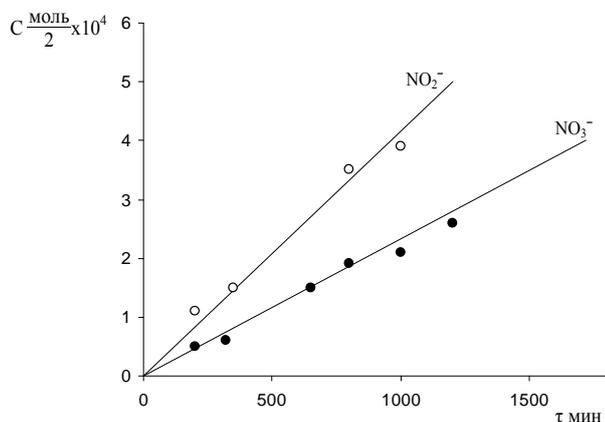


Рис. 1 - Кинетика накопления NO_2^- и NO_3^- в водном растворе аммиака при денитрации НЦ ($N=12,3\%$) в 5% растворе аммиака при $40^\circ C$

Такое превращение НЦ хорошо согласуется с известными закономерностями щелочного гидролиза жидких нитроэфиров (НЭ) и НЦ в разных средах (спиртовый раствор NaOH, водный раствор NaOH, KOH) [3,5]. Особенностью кинетики превращения НЦ в водных растворах аммиака является замедление процесса при достижении степени превращения более 15%. Оно не велико, не превышает 2 раз. Изменение содержания азота в НЦ в диапазоне от 13,3% до 11,1%, по-видимому, не влияет на скорость денитрации НЦ в водном растворе аммиака, а также на природу основных продуктов гидролиза.

Под действием слабых оснований (водные растворы аммиака) ускорения процесса денитрации НЦ не обнаруживается, в отличие от сильных оснований (растворы 0,2-2 моль/л NaOH), где процесс ускоряется в 2-3 раза [3].

Приведенная температурная зависимость изменения скорости денитрации в водных растворах аммиака (0,03-5%) при $40-90^\circ C$ описывается уравнением:

$$W/C_{OH^-} = 10^{11,304 \pm 0,43} \cdot \exp(-90300/RT) \cdot \text{моль } \Sigma N / \text{мол НЦ} \cdot \text{с}$$

Как следует из выражения, температурный коэффициент приведенной скорости близок к величине, найденной для процесса денитрации в водных растворах NaOH. [3] Это значит, механизм реакций, приводящих к образованию основных продуктов денитрации аналогичен тому, что наблюдается в процессе гидролиза разных НЦ в водных щелочных растворах [3].

Взаимодействие НЦ с водным раствором аммиака - сложный процесс. В этих условиях наряду с химическими реакциями денитрации и деструкции

по гликозидной связи наблюдается явное изменение морфологической структуры в процессе гидролиза. Об этом свидетельствует ускорение процесса деструкции НЦ на 2-ой стадии и параллельно наблюдается возрастание удельной поверхности НЦ от $4 \text{ м}^2/\text{г}$ до $15 \text{ м}^2/\text{г}$ в процессе гидролиза НЦ с содержанием азота 13,5% в 0,25 %-ном водном растворе аммиака [6].

Экспериментальные данные по деструкции НЦ

(образец № 4) при $90^\circ C$ в 0,03% -ном водном растворе аммиака подтверждают наблюдаемую особенность кинетики деструкции, где процесс на второй стадии происходит с ускорением. В отличие от кинетики деструкции НЦ в растворах аммиака, накопление числа разрывов макромолекул НЦ во времени под действием водных растворов NaOH при $16-60^\circ C$ происходит с постоянной скоростью, несмотря на ускорение процесса денитрации. Она не меняется и при пожелтении раствора щелочи при значительных степенях превращения.

Температурная зависимость приведенной скорости деструкции НЦ в водных растворах аммиака (0,03-0,25%) при $40-90^\circ C$ описывается уравнением:

$$W/C_{OH^-} = 10^{11,98 \pm 0,46} \cdot \exp(-107520/RT) \cdot \text{с}^{-1}$$

Величина E процесса деструкции близка к величине, наблюдаемой для процесса денитрации НЦ в водных растворах аммиака, но разница в скоростях денитрации и деструкции в этих условиях составляет ≈ 2 порядка (рис.2). Наблюдаемое различие в скоростях денитрации и деструкции коллоксилина (СП=50) в водных растворах аммиака, в сравнении с данными для растворов NaOH (НЦ, СП=340), где скорости превращения несколько выше, чем в растворах NaOH, связаны, видимо, с меньшим значением СП изученного образца. Ранее показано, что с уменьшением СП от 340 до 30 скорость денитрации НЦ в водных растворах NaOH возрастает в 3-4 раза.

Установленные кинетические параметры деструкции НЦ, в совокупности с обобщенными литературными материалами, позволяют судить о механизме процесса, который существенно отличается от механизма деструкции НЦ в водных растворах NaOH. В последних, в отличие от денитрации НЦ, температурный коэффициент скорости деструкции оказывается низким (величина E близка $57,12 \text{ кДж/моль}$). Это, очевидно, связано с изменением межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий между макромолекулами за счет действия активного реагента, приводящих к существенному разрыхлению структуры НЦ в процессе гидролиза. Это подтверждается с ростом удельной поверхности образца в процессе деструкции НЦ [6].

На эту температурную зависимость хорошо укладываются значения скоростей деструкции НЦ ($N=13,5\%$) (СП=220), полученные количественной обработкой кинетических данных по деструкции НЦ в 0,25%-ном растворе аммиака при $40-80^\circ C$ [6]. Большая скорость деструкции НЦ, в сравнении с

целлюлозой связана, с развитием реакции β-элиминирования Н у С₂ или С₃ под влиянием соседних кетонных групп, накапливающихся в процессе денитрации (схема 1) [3].

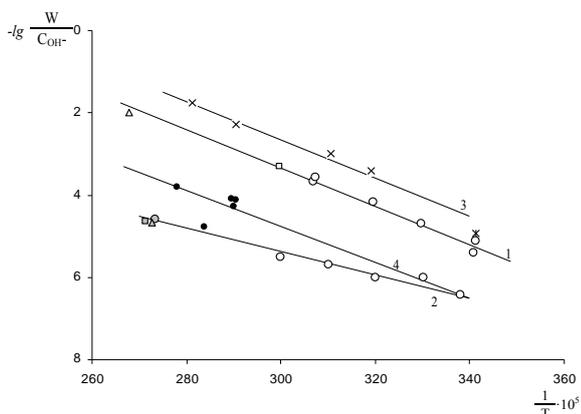


Рис. 2 - Сравнительная температурная зависимость приведенной скорости денитрации (3) и деструкции (4) НЦ (N=12,2-13,5%) в водных растворах аммиака и аналогичной зависимости для водных растворов NaOH: 1- денитрации; 2- деструкции

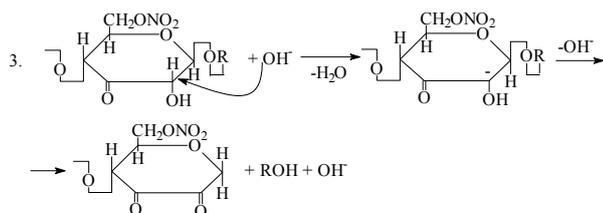


Схема 1 - Механизм деструкции высокоазотных НЦ

Судя по соотношению скоростей деструкции и денитрации в водных растворах аммиака (0,03- 0,25 %), а также близости их температурной зависимости, следует предположить, что деструкция НЦ (N=12,2%), в основном, является следствием β-элиминирования Н у С₂ или С₃. Согласно этой теории алкоксильная группа должна находиться в β-положении к кетонной группе. В конечном восстанавливающем звене НЦ алкоксильная группа находится в γ-положении к кетонной группе (Схема 2). Восстанавливающее конечное звено НЦ образуется в процессе денитрации, при этом оно превращается в звено фруктозы, которое отщепляется в виде енола дикарбонильного соединения. В результате освобождается восстанавливающая группа в соседнем звене макромолекулы НЦ, которая претерпевает те же изменения (схема 2).

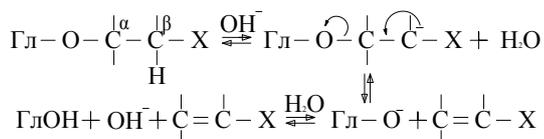


Схема 2 - Ступенчатый процесс щелочной деструкции НЦ (N=12,2%), начинающий с восстанавливающей группы

Отщепившийся енол дикарбонильного соединения под действием раствора аммиака подвергается дальнейшим превращениям. Состав образующихся из него продуктов зависит от природы щелочи (раствор аммиака, NaOH) и условий реакции. Этой схеме соответствует близость температурного коэффициента с температурной зависимостью деструкции гидроцеллюлозы с восстанавливающейся конечной группы в 5 %-ном растворе NaOH в отсутствие кислорода воздуха при ≥ 60 °С, которая описывается уравнением [7]: $K = 10^{12,25} \times \exp\left(-\frac{102500}{RT}\right) c^{-1}$

Исходя из полученных данных, можно предположить, что раствор аммиака легко проникает внутрь микрофибрилл, как в случае действия аммиака на целлюлозу, упорядоченные элементы структуры НЦ образуют комплекс НЦ-аммиак. Вследствие большей скорости денитрации НЦ примерно на 2 порядка, количество функциональных групп, таких как, ОН, С=О, СНО в макромолекуле НЦ должно содержаться больше, нежели в макромолекуле гидроцеллюлозы.

Заключение

Выявлены кинетические особенности денитрации и деструкции НЦ в водных растворах аммиака, расширяющие теоретические представления о влиянии природы основания на кинетические параметры щелочного гидролиза. Рассмотрен механизм обоих процессов в различных средах. Показаны специфические особенности химизма деструкции НЦ в водных растворах аммиака.

Полученные кинетические данные позволяют оптимизировать процесс получения азотного удобрения [8] из отходов производства НЦ (N=11,9-13,2%): температура реакции - не более 80 °С, а концентрация раствора аммиака - не более 10%. Содержание токсичного компонента в виде нитрита составляет не менее $\approx 2,6\%$ при обработке НЦ (N=13,2%) в 5 %-ном водном растворе аммиака при соотношении НЦ к объему раствора 1:10 при 70 °С и степени превращения $\approx 80\%$. Нитрит можно удалить кипячением полученной суспензии НЦ. Азотное удобрение представляет собой концентрированную водную суспензию из смеси раствора нитрата аммония и биоразрушаемых продуктов разложения низкомолекулярных низкоазотных окисленных фракций НЦ и целлюлозных фрагментов.

Литература

1. Закошиков А.П. Нитроцеллюлоза./А.П. Закошиков.- М.: ГИОП, 1950.-371с.
2. Гиндич В.И. Производство нитратов целлюлозы / В.И. Гиндич, Л.В. Забелин, Г.Н. Марченко. - М.: ЦНИИНТИ, 1984. - 359с
3. Лурье Б.А., Гетерофазный щелочной гидролиз нитроцеллюлозы/ Б.А.Лурье, З.Т. Валишина,, Б.С.Светлов // Высокомоле.соед.-Сер.Б.-,1991.-Т.33.-№ 12,..905-912.

4. Косточко А. В. Закономерности формирования физико-химических свойств низковязких азотнокислых эфиров целлюлозы и композиций на их основе/ А. В. Косточко. З. Т. Валишина. М. В. Лузянина. [и др.] // Вестник Казанск. технологич. универ.- 2012.- Т.15.-№ 9. - С.45-48.
5. Мальчевский В.А. Щелочной гидролиз нитроцеллюлозы / В.А. Мальчевский, Б.А Лурье // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – № 7. – С. 1183-1191.
6. Stanek I., Krejci F. Влияние аммонолиза на удельную поверхность и молекулярный вес нитрата целлюлозы.//Chem. Prumysl.- 1961.- Bd.11.- № 3- P.117-122.
7. Голова О.П. Окислительно-щелочная деструкция целлюлозы/ О.П.Голова, Н.И.Носова//Успехи химии.- 1973.-Т.42.-Вып.4.-С.743-767.
8. Пат. USA 3976466, C05 C1/00 Method of producing a fertilizer out of cellulose nitrates. / Dogliotti Libera M, Chalk Ronald C, Spano Leo A, Sieling Dale H; US ARMY.- № US 19740533577 19741217; опубл. 1976-08-24.

© **З. Т. Валишина** - к.х.н., доц. каф. ХТВМС КНИТУ, zimvall@yandex.ru; **А. В. Косточко** - д.т.н., проф., зав. каф. ХТВМС КНИТУ, htvmc@kstu.ru; **М. В. Лузянина** – асп. той же кафедры.