

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 и в растворе определяли с помощью жидкостного хроматографа «Цвет 3006». В качестве сорбента в колонке

хроматографа служит сорбент марки ХИКИ-I 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 в растворе, скорость его накопления в 2 раза выше скорости реакций, приводящих к образованию (рис.1.). Рис. 1 - Кинетика накопления NO₂ и NO₃ в водном растворе аммиака при денитрации НЦ (N=12,3%) в 5% растворе аммиака при 40°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 40-900C описывается уравнением : $W/COH - = 1011,304 \pm 0,43 \cdot \exp (-90300/RT)$ моль Σ N/молНЦ•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 4м/г до 15 м/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 0C 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 0C 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 0C описывается уравнением: $W/COH = 10^{11,98 \pm 0,46} \cdot \exp(-107520/RT)$, 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 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 0C [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 (схема1) [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 концевом восстанавливающем звене НЦ алкоксильная группа находится в γ -положении к кетонной группе (Схема 2). Восстанавливающее концевое звено НЦ образуется в процессе денитрации, при этом оно превращается в звено фруктозы, которое отщепляется в виде енола дикарбонильного соединения. В результате

освобождается восстанавливающаяся 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 восстанавливающейся 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 концевой группы в 5 %-ном растворе $NaOH$ в отсутствии кислорода воздуха при $\geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая описывается уравнением [7] : 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, OH , $C=O$, CHO 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°C , а концентрация раствора аммиака- не более 10%. Содержание токсичного компонента в виде нитрита составляет не менее 2,6% при обработке НЦ ($N=13,2\%$) в 5 %-ном водном растворе аммиака при соотношении НЦ к объему раствора 1:10 при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и степени превращения 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.