НИТРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

pedsovet.su
http://prezentacija.biz

Нитрование целлюлозы смесями азотной и серной кислот

Нитрование целлюлозы смесями HNO_3–H_2SO_4–H_2O является основным промышленным способом получения НЦ.

Изменение состава кислотных смесей и условий процесса позволяет в необходимых пределах регулировать качественные показатели получаемых НЦ. Требуемая степень этерификации в пределах от 11,0 до 13,9% азота достигается в основном изменением содержания воды в кислотной смеси от 6 до 21%. Физико-химические показатели НЦ в значительной степени определяются температурно-временными параметрами процесса.

pedsovet.su

Влияние состава кислотной смеси

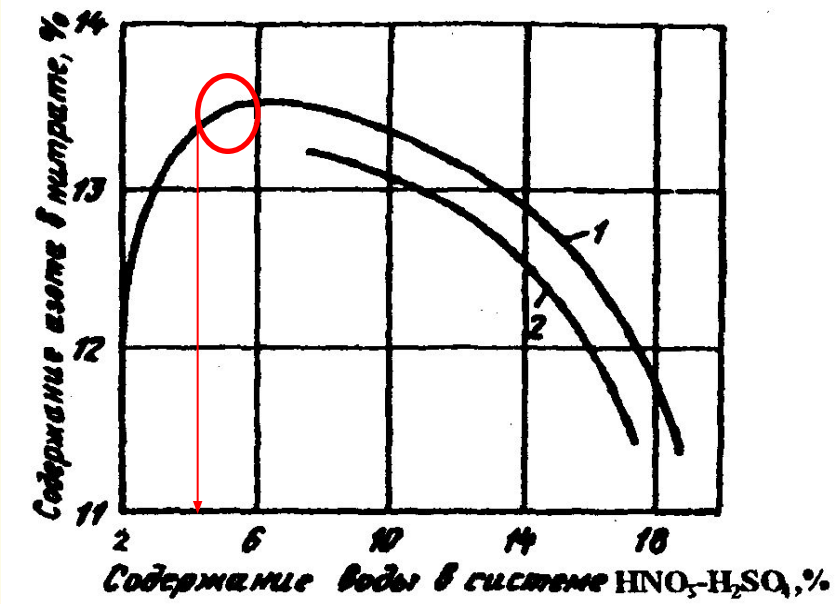
а) Соотношение азотной и серной кислот

Соотношение азотной и серной кислот в смеси (при постоянном содержании воды) влияет в основном на скорость процесса нитрования. Чем ↑ содержание H_2SO_4 в нитрующей смеси, тем ↓ скорость процесса нитрования, тем больше количество образующихся сернокислых эфиров и тем ↑ степень деструкции НЦ. Поэтому в производственных условиях отношение H_2SO_4 : HNO_3 в нитрующих смесях не превышает 3:1 (по массе), хотя с экономической точки зрения целесообразно максимально увеличивать содержание серной кислоты, т.к. ее стоимость ниже стоимости азотной кислоты.

При увеличении соотношения H_2SO_4 : HNO_3 повышается растворимость НЦ одной и той же степени нитрации. Увеличение содержания азотной кислоты улучшает смачивающие свойства кислотной смеси, что способствует повышению диффузии кислот внутрь волокон и приближает протекание процесса к кинетической области.

pedsovet.su

б) Содержание воды



Max 13,5% – 4-6 % воды

В производственных условиях содержание H_2O в нитрующих смесях берут в пределах 4-20 %. На степень замещения и свойства получаемого НЦ влияет конечный состав смеси, находящейся внутри волокна, поскольку в процессе нитрования концентрация HNO_3 ↓, а содержание H_2O ↑.

Разбавление нитрующих смесей водой усиливает гидролизующее и окисляющее действие HNO_3, что проявляется в увеличении скорости деструкции НЦ и в снижении их степени полимеризации. При содержании воды более 24-25% интенсивность гидролиза резко увеличивается, и нитрованные продукты гидролиза растворяются в реакционной смеси.

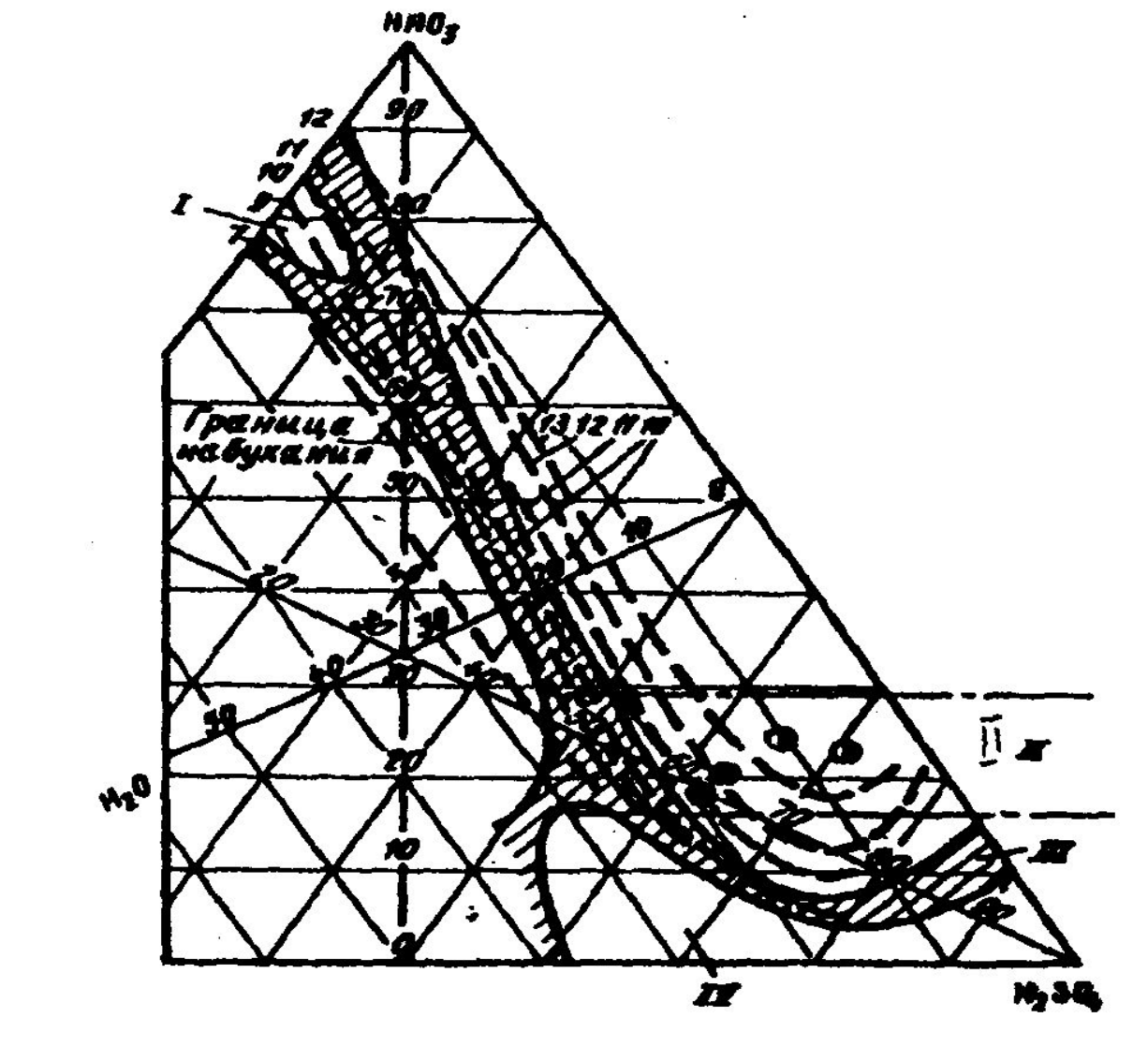
pedsovet.su

Диаграмма состояния нитрующей системы

I, IV – зоны растворения;

II – зона технической нитрации;

III – зона сильного набухания и частичного растворения образующихся НЦ



pedsovet.su

в) Наличие оксидов азота в нитрующих смесях

Наличие оксидов азота в нитрующих смесях вызывает протекание реакций окисления и гидролиза целлюлозы, что приводит к понижению выхода НЦ, их вязкости и стабильности.

Содержание оксидов азота в нитрующих смесях в заводских условиях допускается не более 4,5 %. **Отрицательное действие оксидов азота особенно проявляется в кислотных смесях с повышенным содержанием воды (10 % и более).**

В маловодных нитрующих смесях подавляющая часть оксидов азота связывается серной кислотой и находится в виде нитрозилсерной кислоты:

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \leftrightarrow HNO_3 + NOHSO_4$$
$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2NOHSO_4 + H_2O.$$

Поэтому их гидролизующее и окисляющее действие проявляется в меньшей степени.

pedsovet.su

Влияние модуля ванны

Модулем ванны называют отношение массы нитрующей смеси к массе нитруемой целлюлозы.

При получении НЦ применяется значительный избыток нитрующей смеси. Это обусловлено малой величиной насыпной массы целлюлозы, гетерогенностью и экзотермичностью процесса, разбавлением кислотной смеси выделяющейся при реакции водой. С увеличением модуля улучшается однородность получаемого НЦ по содержанию азота и физико-химическим показателям, вследствие лучшей смачиваемости исключается резкое изменение состава кислотной смеси и местные перегревы.

Чем больше модуль ванны, тем меньше повышается содержание воды в нитрующей смеси после нитрования и тем выше степень этерификации получаемого НЦ.

При нитровании целлюлозы в заводских условиях величина модуля ванны зависит от вида целлюлозного материала и составляет для целлюлозы марки РБ − 25-28, ЦА − 33-38, ХЦ − 40-45. Применение модулей больше указанных нецелесообразно экономически.

pedsovet.su

Влияние температуры

Температура нитрования влияет на скорость этерификации. С ↑ температуры ↑ скорости как основной реакции, так и побочных процессов окисления и гидролиза Ц и её нитратов. Поэтому с ↑ температуры степень полимеризации (вязкость растворов) НЦ ↓, а их растворимость ↑. В производстве это используется для регулирования вязкости НЦ. В заводских условиях температура реакции при получении высокоазотных НЦ составляет 25-30°С, а низкоазотных (низковязких) – 35-40°С.

Влияние продолжительности нитрования

Продолжительность нитрования Ц определяется временем, необходимым для диффузионного выравнивания концентрации нитрующей смеси внутри волокна и вне его. ↑ содержания HNO_3 в нитрующей смеси, смачиваемости Ц и температуры способствуют ↓ поверхностного натяжения нитрующей смеси и ↑ скорости процесса нитрования. Нитрование рыхлого материала протекает очень быстро и заканчивается в течение нескольких минут. В производственных условиях для получения однородного продукта нитрование проводят в течение 30-90 мин. С увеличением времени нитрования вследствие протекания побочной реакции гидролиза понижается степень полимеризации НЦ, что также используется в практике для регулирования вязкости получаемого продукта.

pedsovet.su

Влияние свойств исходной целлюлозы

На диффузионные процессы и протекание собственно этерификации Ц большое влияние оказывают степень ее очистки от нецеллюлозных примесей (лигнина, смол, жиров) и форма Ц-ого материала. Примеси ухудшают смачиваемость Ц, замедляют процессы диффузии кислот внутрь волокна, затрудняют отжим отработанных кислот от нитратов и, в конечном итоге, понижают выход НЦ и его качественные показатели. ХЦ содержит значительно меньше примесей, чем древесная Ц, имеет более сохранившуюся капиллярную структуру, меньшую плотность, поэтому она легко впитывает кислотную смесь и хорошо смачивается при нитровании. НЦ на основе ХЦ лучше сохраняют капиллярную структуру, чем НЦ из древесных целлюлоз, поэтому процессы последующей переработки их протекают значительно легче. Повышение плотности исходной Ц и содержание в ней гидрофобных примесей затрудняют процессы капиллярной пропитки и диффузии и соответственно весь процесс нитрования. **При нитровании целлюлозного материала с большей плотностью и меньшей гидрофильностью из-за наличия примесей необходимо увеличивать смачивающую способность кислотной смеси. Обычно это достигается повышением в ней содержания азотной кислоты и уменьшением содержания воды.**

pedsovet.su

Механизм нитрования целлюлозы

Нитрование Ц представляет собой ряд накладывающихся друг на друга физико-химических и химических процессов: смачивание, капиллярная и межмолекулярная пропитка целлюлозного волокна нитрующей смесью, набухание целлюлозы в нитрующей смеси, собственно этерификация целлюлозы и диффузионное выравнивание состава нитрующей смеси внутри волокна за счет нитрующей смеси, окружающей волокно.

Наряду с перечисленными процессами протекают побочные реакции: гидролиз и окисление целлюлозы, денитрация и деструкция НЦ.

Степень превращения и скорость процессов, свойства получаемых НЦ зависят от химической природы Ц (разной реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп, их доступности, наличия других функциональных групп – карбонильных, карбоксильных, остатков других полисахаридов), от макроскопических факторов (удельной поверхности целлюлозы, её смачиваемости нитрующей смесью, физической формы целлюлозного волокна, его структурной однородности) и особенно от свойств нитрующей смеси.

При прочих равных условиях состав и строение получаемых НЦ определяются в первую очередь процессом взаимодействия Ц и нитрующей смеси.

pedsovet.su

Теоретические представления о механизме нитрования целлюлозы

1. **Правило Д.И.Менделеева** (1895 г.): в серно-азотных нитрационных смесях, применяемых для получения пироколлодийного пироксилина, «число водородных атомов воды должно равняться сумме атомов водорода азотной и серной кислот», т.е. должно соблюдаться соотношение: $2HNO_3 + xH_2SO_4 + (x+1)H_2O$.

2. **А.В.Сапожников** впервые рассмотрел процесс взаимодействия целлюлозы и нитрующей смеси как типично гетерогенную реакцию. Он предложил гидратную теорию нитрования Ц, сущность основных положений которой может быть сформулирована следующим образом:

   1. Нитрующей способностью в кислотной смеси обладает только свободная азотная кислота в виде моногидрата (HNO_3). Серная кислота выполняет роль водоотнимающего средства.
   2. max упругостью пара и соответ-но max нитрующей способностью обладает кислотная смесь состава $HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O$, в которой вся HNO_3 находится в свободном виде, а серная кислота в виде гидрата $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

pedsovet.su

3. С повышением содержания воды в системе упругость паров и, соответственно, нитрующая активность смеси понижается, и при соотношении, когда вся серная кислота находится в виде дигидрата $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, а азотная в виде гидрата $HNO_3 \cdot H_2O$, нитрующее действие кислотной смеси прекращается.
4. В тройной кислотной смеси серная кислота связывает воду, превращаясь в гидраты $H_2SO_4 \cdot H2O$ и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; азотная кислота остается в негидратированном состоянии. Когда воды в смеси не хватает на превращение всей серной кислоты в гидрат $H_2SO_4 \cdot H_2O$, негидратированная H_2SO_4 отщепляет воду от азотной кислоты с образованием азотного ангидрида:

$$2HNO_3 + nH_2SO_4 \rightarrow N_2O_5 + H_2SO_4 \cdot H_2O + (n-1)H_2SO_4$$

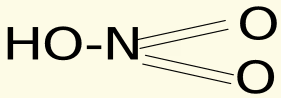
Количество реакционноспособной азотной кислоты при этом уменьшается, и этим обусловлена худшая нитрующая способность безводной смеси $HNO_3 + H_2SO_4$ по сравнению со смесями, содержащими 4-5 % воды. Последнее заключение является сомнительным, поскольку известно, что азотный ангидрид обладает высокой нитрующей способностью, и его наличие в смеси не должно приводить к снижению её реакционной способности.

Теория нитросмесей Сапожникова в своё время сыграла большую роль. Было показано значение отдельных компонентов нитрационных смесей и намечены пути для правильного подбора их состава. Впервые дано объяснение роли серной кислоты и воды в составе нитрационных смесей.

pearsovet.su

3. **Ганч и Фармер (1925 г.)** для объяснения закономерностей, наблюдаемых при нитровании Ц азотной кислотой и её смесями с серной кислотой, воспользовались представлениями об амфотерности HNO_3.

Согласно теории Ганча азотная кислота является амфотерным соединением и может существовать в виде двух форм:

кислотной (аци-) HNO_3 и псевдоформы 

Эфиры азотной кислоты построены по типу псевдоформы. Для безводной азотной кислоты также характерна псевдоформа.

В присутствии воды или слабых кислот азотная кислота реагирует в аци форме (отдает протон, образуя нитрат оксония, например, с водой − нитрат гидроксония): $HNO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O \cdot NO_3$

В присутствии сильных кислот (например, серной) азотная кислота реагирует как основание с образованием нитрацидий-бисульфата:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow H_2NO_3 \cdot HSO_4$$

В безводной азотной кислоте возможно взаимодействие её аци- и псевдоформы с образованием нитрацидий-нитрата:

$$HNO_3 + HNO_3 \leftrightarrow H_2NO_3 \cdot NO_3$$

pedsovet.su

На основании представлений Ганча Фармер дал теоретическое обоснование закономерностям, наблюдаемым при нитровании целлюлозы. Основные положения его теории заключаются в следующем:

1. Нитрующим реагентом в кислотной смеси является псевдоформа азотной кислоты, и нитрующая способность кислотной смеси и степень нитрации получаемых НЦ зависят от её содержания в нитрующей смеси.
2. Максимальной нитрующей способностью обладает кислотная смесь состава $HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O$, в которой вся азотная кислота находится в виде псевдоформы, а серная кислота в виде гидроксоний-бисульфата ($H_3O \cdot HSO_4$).
3. По мере разбавления кислотной смеси водой последняя связывается азотной и серной кислотами, и нитрование прекращается при соотношении компонентов $HNO_3 + H_2SO_4 + 3H_2O$, когда вся серная кислота находится в виде гидроксоний-сульфата $(H_3O)_2SO_4$, а азотная – в виде гидроксоний-нитрата $H_3O \cdot NO_3$.
4. При недостатке воды в смеси до образования $H_3O \cdot HSO_4$ серная кислота взаимодействует с азотной кислотой с образованием нитрацидий-бисульфата $H_2NO_3 \cdot HSO_4$, что приводит к уменьшению содержания псевдоформы и, соответственно, активности кислотной смеси.
5. В маловодной азотной кислоте при содержании воды менее 5% возможно образование нитрацидий-нитрата, что приводит к понижению её нитрующей способностью.

pedsovet.su

В последующих гипотезах о механизме реакций нитрования спиртов Ингольда и Еременко использованы современные данные о строении и свойствах компонентов реагирующих систем.

Как известно, наличие подвижного протона и неподеленной пары электронов на кислородном атоме гидроксильной группы молекулы азотной кислоты обуславливает её способность участвовать в реакциях, принимая и отдавая протон. В более основных, по сравнению с азотной кислотой, средах последняя выступает в качестве донора протона с образованием оксониевого иона и нитрат-аниона. Например, в водных растворах реакция протекает по схеме:

$$HNO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

При этом процесс ионизации HNO3 протекает через промежуточную стадию образования сольватов (гидратов): $HNO_3 + nH_2O \leftrightarrow HNO_3 \cdot nH_2O$

В итоге водный раствор азотной кислоты характеризуется наличием частиц HNO_3, $HNO_3 \cdot nH_2O$, NO_3^-, H_2O. При высоких концентрациях (вплоть до 100 %) проявляются амфотерные свойства HNO_3 и в составе появляются продукты равновесных реакций её автопротолиза:

$$HNO_3 + HNO_3 \leftrightarrow H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \leftrightarrow NO_2^+ + H_2O$$

$$NO_2^+ + NO_3^- \leftrightarrow N_2O_5$$

100 %-ная азотная кислота содержит около 97 % молекул HNO_3, 1,0 % NO_2^+, 1,5 % NO_3^-, 0,5 % H_2O и незначительное количество N_2O_5.

pesisovet.su

Если в качестве растворителя используются более сильные кислоты, чем азотная кислота (например, серная), реакции кислотно-основного равновесия с образованием нитроний-катиона протекают на большую глубину:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

3. Ингольд и его коллеги (1958 г.) механизм нитрования спиртов полагали подобным О-нитрованию. В своей теории они основывались на результатах предшествующих работ Клейна и Ментсера (1951). При нитровании целлюлозы азотной кислотой происходит замещение протона гидроксильной группы на NO_2 –группу, а не ОН на NO_3:

$$R\,O\boxed{H + HO}NO_2 \rightarrow RONO_2 + H_2O$$

Согласно представлениям Ингольда нитрующим агентом при О-нитровании спиртов является катион нитрония NO_2^+. Его образование в растворах азотной кислоты протекает по схеме:

$$HNO_3 + HNO_3 \leftrightarrow H_2NO_3^+ + NO_3^- \quad \text{(быстро)}$$

$$H_2NO_3^+ \leftrightarrow NO_2^+ + H_2O \quad \text{(медленно)}$$

Процесс идет в две стадии:

1) присоединение иона нитрония 2) отрыв протона

$$ROH + NO_2^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrows}} [RO(NO_2)H]^+ \qquad [RO(NO_2)H]^+ + NO_3^- \xrightarrow{k_2} RONO_2 + HNO_3$$

(быстро) (быстро)

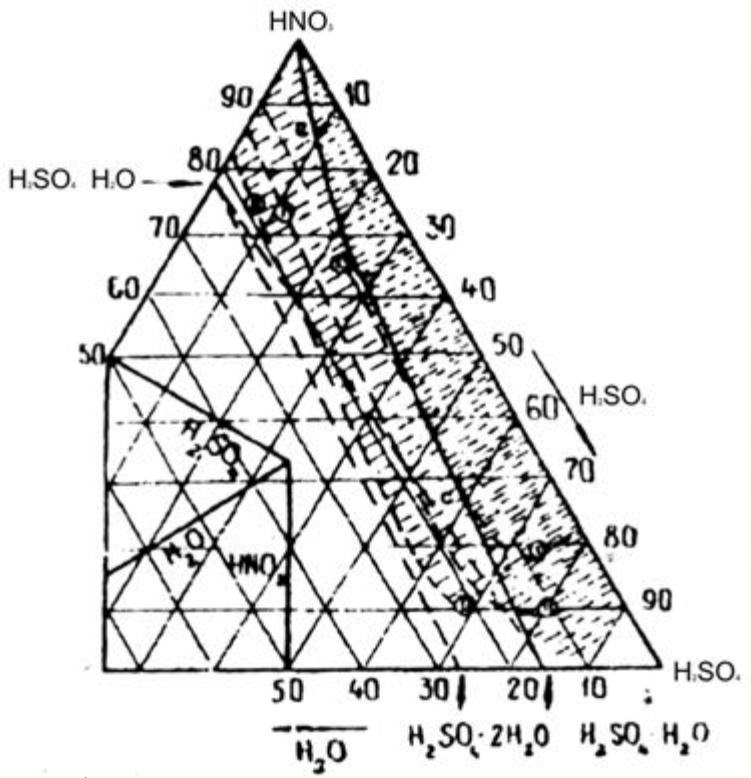
pedsovet.su

Роль H_2SO_4 заключается в том, что она участвует в протонизации HNO_3:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow HSO_4^- + H_2NO_3^+,$$

а также связывает воду, способствуя повышению концентрации нитроний-катиона: $H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + H_3O^+$

4. Еременко (1960 г.) при нитровании многоатомных спиртов наблюдал образование нитратов в такой области концентраций, когда HNO_3 находилась в неионизированном состоянии (т.е. в ней отсутствовали катионы нитрония). В то же время анализ кислотных смесей, используемых в промышленных условиях для получения НЦ, показал, что наличие в их составе заметных количеств NO_2^+ маловероятно (Рис.).



Это указывает на возможность существования в серноазотных кислотных смесях иных нитрующих агентов. Еременко обратил внимание на то, что спирты обладают основными свойствами и в нитрующих смесях ионизируются с образованием соответствующих протонированных форм. Он предположил, что нитруется протонированная форма спирта ROH_2^+.

pedsovet.su

Основные положения гипотезы Еременко:

1. Нитрующим агентом является свободная неионизированная молекула HNO_3.
2. Образование нитроэфиров протекает по следующему механизму:

а) протонизация спирта азотной кислотой с образованием оксониевого иона

$$ROH + HONO_2 \leftrightarrow ROH_2^+ + NO_3^- \quad \text{(быстро)},$$

б) образование комплексного соединения

$$ROH_2^+ + HNO_3 \leftrightarrow [ROH_2 \cdot HONO_2]^+ \quad \text{(медленно)},$$

в) распад промежуточного комплекса с образованием нитроэфира

$$[ROH_2 \cdot HONO_2]^+ \leftrightarrow RO^+ \quad NO_2 + H2O \text{ (медленно)},$$

$$RO^+ \quad NO_2 + NO_3^- \leftrightarrow RONO_2 + HNO_3 \text{ (быстро)}.$$

Серная кислота участвует в реакции протонирования спирта:

$$ROH + H_2SO_4 \leftrightarrow ROH_2^+ + HSO_4^-,$$

а также связывает воду: $H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + H_3O^+$

Отмечается возможность образования нитроэфиров в азотнокислых средах через взаимодействие протонированного спирта с пентоксидом диазота (N_2O_5):

$$ROH_2^+ + N_2O_5 \rightarrow R{-}O^+ \quad NO_2 + HNO_3$$

Пентоксид диазота образуется в небольших количествах в растворах азотной кислоты по реакции: $NO_2^+ + NO_3^- \leftrightarrow N_2O_5$

pedsovet.su