

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 174 984

(13)

C2

(51) МПК

C08B 5/02 (2000.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: [99122451/04](#), 26.10.1999

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.1999

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2001 Бюл.
№ 20

(45) Опубликовано: 20.10.2001 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 883057 А, 23.11.1981.
ОБОЛЕНСКАЯ А.В. и др. Практические
работы по химии древесины и целлюлозы. -
М.: Лесная промышленность, - М.: 1965,
с.60-66 и с.365-373. РОГОВИН З.А. Химия
целлюлозы. - М.: Химия, 1972, с.264. US
3534018 А1, 13.10.1970.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, ул. Димитрова, 66,
Алтайский госуниверситет, отдел
информации, комн.307а

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Галочкин А.И.,
Касько Н.С.,
Ергина Г.А.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(57) Реферат:

Исходный продукт в виде древесных опилок, из которых удалены экстрактивные вещества, обрабатывают нитрующей смесью, содержащей азотную и трифторуксусную кислоты в соотношении 0,4-2,0:1,6-0,2, при 30°C и модуле ванны 50 в течение 30-120 мин. Затем полученный целевой продукт подвергают

стабилизации. Изобретение обеспечивает удешевление процесса, улучшение экологической обстановки производства и обеспечение перехода на безотходное производство. 3 табл.

Изобретение относится к области получения органических высокомолекулярных соединений, конкретно к получению нитрата целлюлозы, и может быть использовано при производстве нитроцеллюлозных лаков, киноплёнок и взрывчатых веществ.

Известен способ получения нитрата целлюлозы обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот в соотношении 1:3 с последующей стабилизацией полученного продукта (см. Роговин З.Н. Химия целлюлозы, М., "Химия", 1972, с. 264-266).

Однако указанный способ имеет ряд существенных недостатков. Основным недостатком является образование в качестве побочных продуктов серноокислых эфиров целлюлозы, которые необходимо разрушить, что увеличивает время стабилизации нитрата целлюлозы.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявленному объекту является способ получения нитрата целлюлозы, согласно которому целлюлозу обрабатывают смесью азотной и трифторуксусной кислот в соотношении 1,0-1,4:1,0-0,6, а затем стабилизируют полученный нитрат целлюлозы (а.с. СССР N 883057 от 26.03.80). Недостаток этого способа состоит в том, что исходным продуктом нитрации является целлюлоза, для получения которой необходимо иметь целлюлозно-бумажное производство, на котором целлюлозу получают в несколько стадий: делигнификация; мерсеризация, варка и отбелка древесного сырья. Эти стадии при получении целлюлозы в целлюлозно-бумажном производстве требуют больших энергетических и материальных затрат.

Сущность изобретения заключается в том, что исходным продуктом являются древесные отходы, а не целлюлоза. Используют древесные опилки, из которых удаляют экстрактивные вещества, после чего обрабатывают нитрующей смесью, состоящей из азотной и трифторуксусной кислот в соотношении 0,4-2,0:1,6-0,2. Реакцию ведут при температуре 30°C и модуле ванны 50, время реакции нитрации составляет 30-120 мин. Затем продукт подвергают стабилизации.

Техническое преимущество заявляемого изобретения позволяет использование дешевого сырья - древесных опилок, являющихся отходами многих производств (например, деревообрабатывающего производства, производства спичек и др.), для получения нитрата целлюлозы, не выделяя целлюлозу. Предлагаемый способ дешевле применяемого в настоящее время способа получения нитрата целлюлозы, т. к. в нем исключаются следующие стадии:

- 1) делигнификация;
- 2) мерсеризация;
- 3) варка;
- 4) отбелка.

Эти стадии при получении целлюлозы требуют больших энергетических и материальных затрат. Исключение процесса получения целлюлозы улучшает экологическую обстановку производства. Кроме того, предлагаемый способ позволяет одновременно получать кроме нитрата целлюлозы низкомолекулярные соединения (фенолы, карбоновые кислоты), которые могут использоваться в качестве сырья для многих предприятий химической промышленности. Так как лигнин, который является отходом при целлюлозно-бумажном производстве, переходит в низкомолекулярное соединение, появляется возможность перейти на безотходное производство при использовании древесины как сырья.

Осуществление изобретения достигается следующим образом. Из древесных опилок удаляют экстрактивные вещества (смолы, воски, жиры, жирные и смоляные кислоты, фитостерины). Для этого их обрабатывают органическими растворителями и водой. Обработанные таким образом опилки заливают нитрующей смесью, состоящей из азотной и трифторуксусной кислот, взятых в соотношении 0,4-2,0: 1,6-0,2. После окончания нитрации нитрат целлюлозы отжимают от раствора и проводят его стабилизацию отмывкой от нитрующей смеси, окислов азота и других примесей.

О том, что полученный осадок является нитратом целлюлозы, доказано методом ИК-спектроскопии. В спектре имеются интенсивные полосы поглощения с максимумами в области 1663 см^{-1} , 1276 см^{-1} и 830 см^{-1} , которые соответственно относят к антисимметричным и симметричным колебаниям нитрогрупп и валентным колебаниям связи O-N-O₂. Небольшое поглощение в области $3500\text{-}3400\text{ см}^{-1}$, ответственной за валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь, доказывает о неполном замещении гидроксильных групп, что и подтверждается аналитическим методом: содержание азота 12,5%, а не 14,14%. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, ответственные за ароматическую структуру в области 1600 см^{-1} . Все это подтверждает, что полученный осадок при обработке опилок данной нитрующей смесью является нитратом целлюлозы. По качеству данный нитрат целлюлозы соответствует нормам ГОСТа для нитратов, полученных при обработке целлюлозы серно-азотной смесью.

Способ можно уяснить, рассмотрев предложенную методику.

Пример 1. Берут 1 г опилок осины, просеянных через сито N 0385. Для удаления экстрактивных веществ опилки экстрагируют сначала органическими растворителями, а затем водой, сушат в сушильном шкафу при 50°C до постоянного веса. Обработанные таким образом опилки заливают 50 г нитрующей смеси. Для нитрующей смеси берут:

HNO_3 - 100%-ную, плотность $1,51^{20}$ г/мл;

CF_3COOH - 100%-ную, плотность $1,49^{20}$ г/мл.

Весовое соотношение кислот в нитрующей смеси: $\text{HNO}_3:\text{CF}_3\text{COOH}$ равно 1,2:0,8 модуль ванны 50. Модуль ванны 50 является близким к стехиометрическим расчетам.

Нитруют 120 мин помешивая, при температуре 30°C . В результате такой обработки опилок нитрующей смесью в осадок выпадает нитрат целлюлозы, а в маточный раствор переходят нитролигнин, продукты распада лигнина - муравьиная, уксусная кислоты, гемицеллюлозы, пентозаны. Накопление азота во времени в полученном нитрате целлюлозы представлено в таблице 1.

Приведенные в таблице 1 опыты проводят при этих же условиях, изменяют только время нитрации.

Наибольшее содержание азота в нитрате достигается при нитрации в течение 60-120 мин. Дальнейшее увеличение времени реакции нецелесообразно, т.к. содержание азота в нитратах не возрастает.

Полученный осадок отжимают от нитрующей смеси, проводят стабилизацию для отмывки от нитрующей смеси, окислов азота и других примесей поочередной промывкой сначала холодной водой, затем горячей водой с температурой $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$, раствором аммиака и снова холодной водой. Затем нитрат целлюлозы сушат в сушильном шкафу при температуре 70°C .

Оптимальное соотношение кислот нитрующей смеси определяют экспериментальным путем. Результаты приведены в таблице 2.

Наибольшее содержание азота получено при соотношении

$\text{HNO}_3:\text{CF}_3\text{COOH}=1,6\text{-}1,2:0,8\text{-}0,4$

Пример 2

Опилки древесины (сосны, осины, березы и др.) экстрагировали спирто-бензольной смесью (можно спирто-толуольной) состава 1:2 в течение 8 часов (см. Л. В.

Оболенская и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. Москва. Экология, 1961. С. 90). Эта смесь является наиболее эффективной для удаления экстрактивных веществ и применяется для древесины всех пород, которые произрастают на территории России (см. В.И. Азаров, А.В. Буров, Л.В. Оболенская. Химия древесины и синтетических полимеров. С. - Петербург, 1999. С 190).

Предложенный способ получения целлюлозы дает такие же результаты при использовании древесных опилок березы, сосны и др.

Опилки березы и сосны, подготовленные указанным выше образом, обрабатывали нитрующей смесью состава HNO_3 и CF_3COOH .

Результаты представлены в таблице 3.

Формула изобретения

Способ получения нитрата целлюлозы, включающий обработку исходного продукта нитрующей смесью, содержащей азотную и трифторуксусную кислоты при температуре 30°C и модуле ванны 50 с последующей стабилизацией целевого продукта, отличающийся тем, что в качестве исходного продукта используют древесные опилки, из которых до обработки нитрующей смесью удаляют экстрактивные вещества, а азотную и трифторуксусную кислоты берут в соотношении 0,4-2,0:1,6-0,2, время обработки составляет 30-120 мин.

Таблица 1

Время нитрации, мин.	Содержание азота в %
30	11,5
60	11,7
120	12,5
180	12,5

Таблица 2

Соотношение кислот в нитрующей смеси, в. ч.		Содержание азота, вес, %
HNO ₃	CF ₃ COOH	
0,4	1,6	8,0
0,8	1,2	10,7
1,2	0,8	12,5
1,6	0,4	12,0
2,0	0,2	10,0

Таблица 3

Соотношение кислот в нитрующей смеси, г		Содержание азота, %	
HNO ₃	CF ₃ COOH	Сосна	Береза
0,4	1,6	7,9	8,1
0,8	1,2	10,67	10,7
1,2	0,8	12,48	12,5
1,6	0,4	12,0	12,0
2,0	0,2	9,9	10,1

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: [99122451](#)

Дата прекращения действия патента: 27.10.2002

Извещение опубликовано: 10.04.2004БИ: 10/2004

