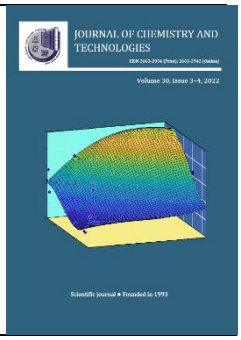
Journal of Chemistry and Technologies, 2022, *30*(3), 451-458

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua



UDC 662.2.032

KINETICS OF STARCH NITRATION PROCESS WITH NITRIC ACID

Vladimir K. Lukashov,[1] Sergey D. Tishchenko*,[2] Tetiana N. Shevtsova,[1] Vita I. Sereda[1]

[1]Shostka Institute of Sumy State University, Gagarin st., 1, Shostka, Sumy region, 41100, Ukraine

[2]Sumy State University, Rymskogo-Korsakova st., Sumy, 40007, Ukraine

Received 15 August 2022; accepted 28 September 2022; available online 31 October 2022

Abstract

This article is devoted to an experimental study of the process of starch nitration with nitric acid (its mixture with water). This nitration method has a number of advantages over the industrial method based on using nitric-sulfuric acid mixture. The aim of this work is to determine the kinetic regularities of nitration process necessary to justify its technological regimes. The research methodology consisted in treating starch with acid and determining the change of nitrogen content in resulting starch nitrate over time at different parameters of nitration process. The results of the study are shows that process of starch nitration with nitric acid proceeds at the same time with dissolution and includes two stages: fast, associated with the dissolution of amorphous substances of starch grains, and slow, associated with the dissolution of their crystalline regions. A nitrogen content in starch nitrate at second stage takes on a close to constant value due to incomplete dissolution of the most perfect crystal fragments. A study shows influence of nitration process parameters on its kinetics. In logarithmic coordinates, the kinetic dependences of nitration are linearize with a break in the transition from the first to the second stage, which allow using a power function as their mathematical description. The findings of experimental data processing allowed to obtain empirical equations for calculating kinetics of nitration process.

Keywords: nitration; kinetics of processes; starch; starch nitrate; nitric acid; dissolution.

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Володимир К. Лукашов,[1] Сергій Д. Тищенко,[2] Тетяна М. Шевцова,[1] Віта І. Середа[1]

[1] Шосткинський інститут Сумського державного університету, вул. Гагаріна, 1, м. Шостка, Сумська обл., 41100, Україна

[2]Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, Сумська область, 40007, Україна

Анотація

Стаття присвячена експериментальному дослідженню процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою (в суміші з водою). Такий спосіб нітрування має ряд переваг у порівнянні з використовуваним у промисловості способом нітрування нітратно-сульфатнокислотною сумішшю. Метою дослідження було встановлення кінетичних закономірностей процесу нітрування, необхідних для обґрунтування технологічних режимів його проведення. Методика дослідження полягала в обробці крохмалю кислотою та визначенні зміни вмісту нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю в часі за різних параметрів процесу нітрування. На підставі результатів дослідження встановлено, що процес нітрування крохмалю нітратною кислотою протікає одночасно з його розчиненням і включає дві стадії: швидку, пов'язану з розчиненням аморфних областей крохмальних зерен, і повільну – з розчиненням їх кристалічних областей. Вміст нітрогену в нітраті крохмалю на другій стадії набуває значення, близького до постійного, через неповне розчинення найбільш досконалих фрагментів кристалітів. Показано вплив параметрів процесу нітрування на його кінетику. Виявлено, що в логарифмічних координатах кінетичні залежності нітрування лінеаризуються зі зламом під час переходу від першої до другої стадії, що дозволило в якості їх математичного опису використовувати ступеневу функцію. В результаті обробки експериментальних даних одержано емпіричні рівняння для розрахунку кінетики процесу нітрування.

Ключові слова: нітрування; кінетика процесу; крохмаль; нітрат крохмалю; нітратна кислота; розчинення.

**Corresponding author: e-mail address: sergey-tichenko@ukr.net*

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i3.262889

Вступ

У зв'язку з обмеженістю сировинної бази виробництва вибухових речовин значний інтерес представляє така вибухова речовина, як нітрат крохмалю. Він може використовуватися в якості бризантної вибухової речовини в боєприпасах і під час проведення вибухових робіт, будучи гарним замінником тринітротолуолу, а також у виробництві порохів [1–3]. Сировиною для його одержання є крохмаль – відновлюваний продукт, що являє собою суміш двох високомолекулярних сполук (полісахаридів): амілози та амілопектину, які утворюються в рослинах у результаті фотосинтезу [4; 5]. Нітрат крохмалю одержують обробкою вихідного крохмалю рідким середовищем, що містить нітрувальний агент, як правило, нітратну кислоту. В результаті такої обробки відбувається нітрування крохмалю – заміщення атомів гідрогену гідроксильних груп, що входять до складу макромолекули, на нітрогрупи з утворенням нітратних груп (О-нітрування), що обумовлює вибухові властивості одержуваного нітрату крохмалю.

Процес нітрування органічних сполук широко використовується в промисловості для одержання різних хімічних продуктів, що являють собою нітросполуки та нітрати (естери нітратної кислоти) цих сполук. У цьому випадку в якості нітрувального середовища зазвичай використовують суміш нітратної та сульфатної кислот [6–8]. Крохмаль у виробництві також нітрують цією сумішшю. В роботах [1; 2] наведено опис процесу нітрування крохмалю сумішшю, що складається з 38 % нітратної та 62 % сульфатної кислот. Caesar [3] повідомляє про нітрувальну суміш, що містить 25 % HNO_3, 65 % H_2SO_4 та 10 % H_2O. Експериментальне дослідження закономірностей нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотною сумішшю, що дозволяє обґрунтувати вибір складу нітрувальної суміші та режимних параметрів процесу нітрування проводили в [9].

В той самий час спосіб нітрування органічних сполук середовищами, до складу яких входить сульфатна кислота, має суттєві недоліки. Одержувані цим способом продукти нітрування характеризуються низькою хімічною стійкістю через наявність у їх складі малостійких сульфатнокислотних естерів, що утворюються в результаті взаємодії сполуки, яка нітрується, з сульфатною кислотою [1; 7; 10]. Крім того, під час регенерації відпрацьованої кислотної суміші в кислотообороті різко зростає частка розбавленої сульфатної кислоти, яку необхідно концентрувати [8; 11]. Це потребує додаткових енергозатрат та пов’язано з екологічними проблемами [11]. Наведені недоліки нітратно-сульфатнокислотного способу нітрування викликали необхідність проведення досліджень в напрямі створення безсульфатнокислотних способів нітрування [11–14]. Перспективним у цьому випадку є спосіб нітрування нітратною кислотою (її сумішшю з водою) без добавок. Така технологія розвивається нині у застосуванні до ароматичних сполук [14].

Також наявні відомості щодо нітрування крохмалю нітратною кислотою. Згідно з [1] нітрування крохмалю нітратною кислотою з концентрацією 76 мас.% та вище протікає в гомогенному середовищі в результаті його розчинення. Одержаний в розчині нітрат крохмалю висаджували у воді, сульфатній або фосфатній кислотах. Після його стабілізації в киплячому етанолі він мав високу хімічну стійкість. У патенті [15] запропоновано нітрування крохмалю з розчиненням у висококонцентрованій нітратній кислоті, але висаджувати одержаний нітрат крохмалю у водному розчині цієї ж кислоти, що має концентрацію в діапазоні від 40 до 55 мас.%. Автори патенту [16], вважаючи, що причиною низької хімічної стійкості нітрату крохмалю в умовах нітрування звичайною сумішшю нітратної та сульфатної кислот є нерівномірність нітрування крохмальних зерен, запропонували спосіб, в якому крохмаль попередньо розчиняється без нітрування у слабкій нітратній кислоті (55 %) за температури –5 °С, а потім у розчиненому стані нітрується сумішшю сульфатної та нітратної кислот, взятих у співвідношенні 4 : 1. Питання утворення сульфатнокислотних естерів та їх вплив на стійкість одержуваного нітрату крохмалю авторами не розглядається.

Аналіз опублікованих відомостей щодо нітрування крохмалю нітратною кислотою показує, що їх недостатньо для обґрунтування раціональних режимів цього процесу. Для цього необхідні знання про кінетичні закономірності процесу, які характеризують його інтенсивність.

У більшості випадків дослідження кінетики нітрування органічних сполук, як правило рідкофазного, засновані на використанні

Journal of Chemistry and Technologies, 2022, *30*(3), 451-458

закону діючих мас та його математичного опису, вираженого через константи швидкості реакції [14; 17–19]. Нітрування твердофазних речовин, наприклад, крохмалю або целюлози являє собою складний багатостадійний процес, що включає, поряд з хімічною реакцією, стадії, пов'язані з різними фізико-хімічними явищами (змочування, капілярне просочення, дифузія, набухання) [1; 8; 20–22]. В такому випадку це ускладнює визначення констант швидкості реакції та викликає необхідність використовувати в якості математичного опису кінетики процесу нітрування емпіричні залежності [23; 24]. Для процесу нітрування крохмалю такі дослідження відсутні.

Метою цієї роботи є експериментальне визначення кінетичних закономірностей нітрування крохмалю нітратною кислотою та одержанням на їх основі емпіричних рівнянь, що описують кінетику цього процесу.

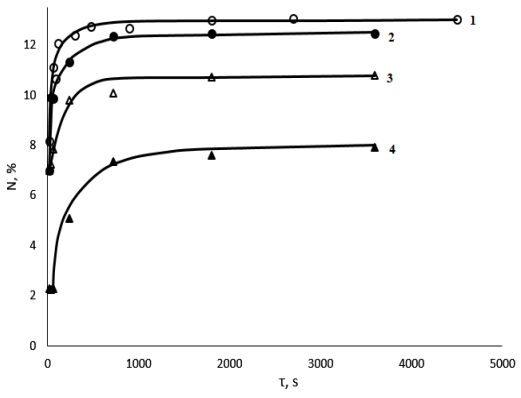
Методика досліджень

Дослідження проводили в лабораторних умовах на установці, що являє собою скляну ємність, встановлену в водяну баню з автоматичним регулюванням температури. Ємність була забезпечена зворотнім холодильником, термометром та мішалкою з електроприводом. Під час проведення досліджень у неї заливали певну кількість нітратної кислоти із заданим вмістом води, нагрівали або охолоджували до певної температури та за цієї температури в умовах перемішування завантажували наважку попередньо підготовленого крохмалю. Підготовка крохмалю полягала в промиванні слабким (0.25 %) содовим розчином та дистильованою водою кімнатної температури з метою видалення домішок, що містяться в ньому, висушуванні за температури 50–55 °С до постійної маси. Для нітрування використовували картопляний крохмаль ДСТУ 4286-2004 (виробник ТОВ «Олімп», м. Харків) та 56 %-ву нітратну кислоту марки «Ч» (ГОСТ 4461 – 77), яку попередньо концентрували до заданого вмісту води. Нітрування вели в умовах перемішування та візуального контролю стану крохмалю з фіксацією часу його розчинення (досягнення повної прозорості розчину). Після вичерпання заданого часу нітрування реакційну суміш виливали у воду з температурою 20 °С, об'єм якої в 30 разів перевищував об'єм суміші, перемішували та витримували до повного випадання осаду. Після цього надлишок води зливали, а одержаний нітрат крохмалю промивали спочатку гарячою (95 °С), потім водою кімнатної температури, сушили за температури 55 °С до постійної маси в присутності лакмусового папірця. Останнє дозволяло контролювати можливий розклад нітрату крохмалю. Висушений нітрат крохмалю аналізували на вміст нітрогену, використовуючи розроблену раніше методику [25], засновану на феросульфатному методі.

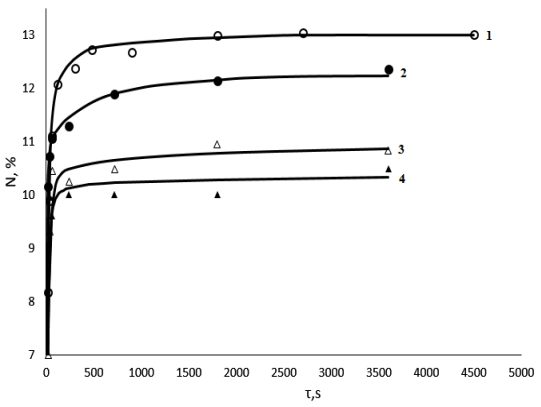
Результати дослідження наводили у вигляді залежностей вмісту (масової частки) нітрогену в нітраті крохмалю (N, %) від часу нітрування (τ) за різних параметрів, що характеризують протікання цього процесу: вмісту (масової частки) води в кислоті, що нітрує (x, %), її температури (t, °С) та модулю нітрування (масового відношення нітрувальної суміші до крохмалю, який завантажується) (m).

Результати та їх обговорення

Залежності вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу, що були одержані за різних режимів нітрування крохмалю, показують, що цей процес має дві яскраво виражені стадії, які відрізняються швидкістю протікання процесу (рис. 1)



а



б

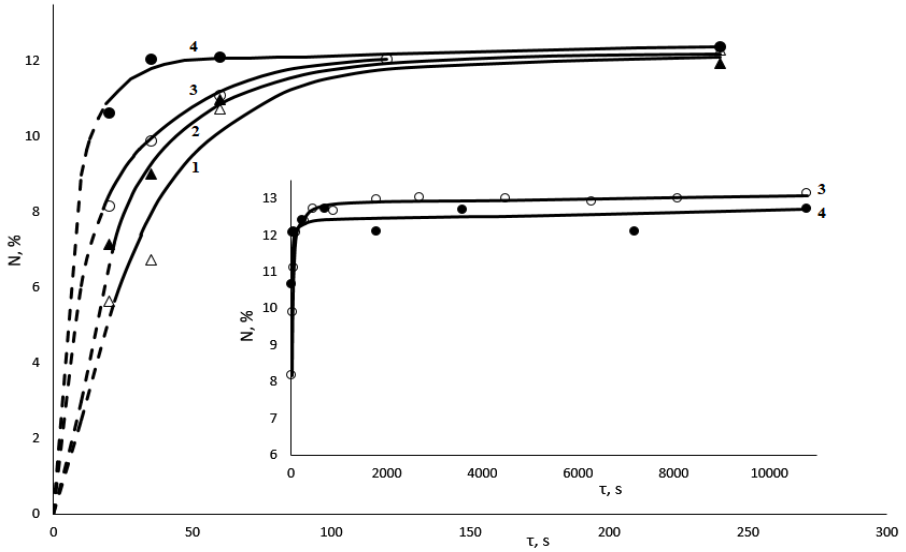


Рис. 1. Вплив режимних параметрів на кінетику нітрування крохмалю: а – вміст води в кислоті, що нітрує (1 – x = 2 %; 2 – 3 %; 3 – 10 %; 4 – 20 %); б – модулю нітрування (1 – m = 30; 2 – 20; 3 – 10; 4 – 5); в – температура кислоти, що нітрує (1 – t = 2.5 °C; 2 – 10.5 °C; 3 – 20 °C; 4 – 50 °C).

Fig. 1. Influence of regime parameters on the starch nitration kinetics: a – water content in nitrating acid (1 – x =2 %; 2 – 3 %; 3 – 10 %; 4 – 20 %); б – nitrating modulus (1 – m = 30; 2 – 20; 3 – 10; 4 – 5); в – temperature of nitrating acid (1 – t = 2.5 °C; 2 – 10.5 °C; 3 – 20 °C; 4 – 50 °C).

Під час першої швидкої стадії протягом десятків секунд нітрування досягається, як правило, більша частина нітрогену, накопичуваного протягом усього процесу. Друга стадія є дуже повільною, може протікати протягом десятків хвилин та годинами для накопичення частини нітрогену, що залишилася, вміст якого виходить майже на постійне значення. Представлення таких залежностей в логарифмічних координатах призводить до їх лінеаризації, при цьому виявляється злам прямих, що свідчить про перехід від першої до другої стадії (рис. 2). Деяке зростання вмісту нітрогену на другій стадії в цьому випадку дозволяє розглядати його зміну у фізичних координатах (рис. 1) в якості квазівстановленого.

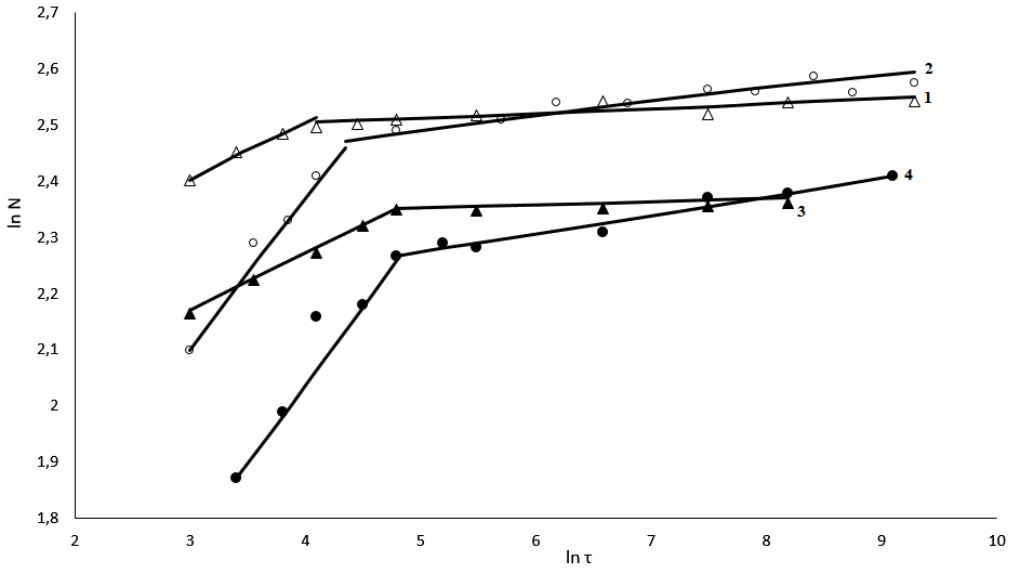
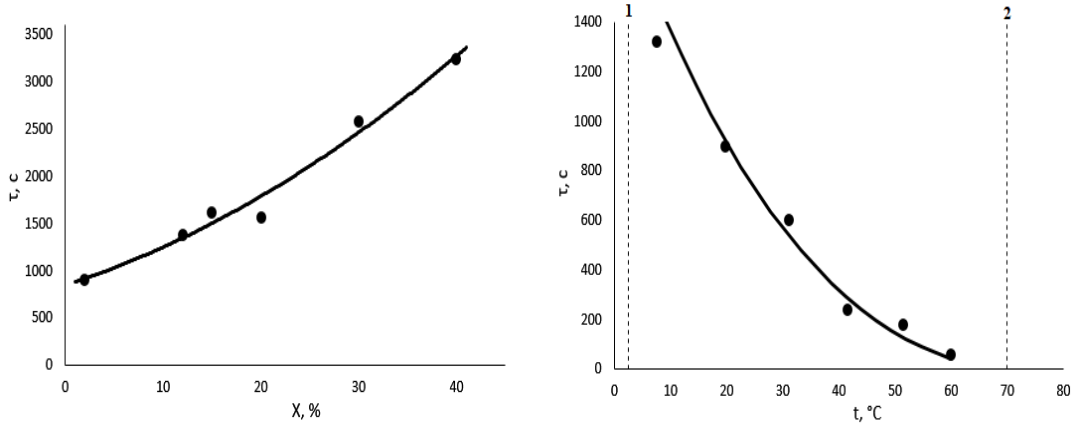


Рис. 2. Кінетичні залежності для різних режимів нітрування крохмалю, що наведені в логарифмічних координатах: 1 – x = 2 %, m = 30, t = 50 °C; 2 – x = 2 %, m = 30, t = 20 °C; 3 – x = 2 %, m = 10, t = 20 °C; 4 – x = 10 %, m=30, t = 20 °C.

Fig. 2. Kinetic dependences for different modes of starch nitration, given in logarithmic coordinates: 1 – x = 2 %, m = 30, t = 50 °C; 2 – x = 2 %, m = 30, t = 20 °C; 3 – x = 2 %, m = 10, t = 20 °C; 4 – x = 10 %, m = 30, t = 20 °C.

Пояснити двостадійну закономірність процесу нітрування крохмалю можливо неоднорідністю структури його зерен, які включають аморфну та кристалічну області. Водночас необхідно враховувати, що концентрована нітратна кислота добре розчиняє як крохмаль, так і нітрат крохмалю, що утворюється. Можна припустити, що вже одразу під час контакту нітратної кислоти з поверхнею крохмальних зерен відбувається відщеплення атомів гідрогену гідроксильних груп поверхневих макромолекул і утворення нітратних груп. Розчинення поверхневих аморфних областей полегшує доступ нітратної кислоти до гідроксильних груп макромолекул, що знаходяться в середині крохмальних зерен. Таким чином, під час першої стадії нітрування крохмалю процеси його розчинення та нітрування протікають практично одночасно та, як показують експериментальні дані, достатньо швидко. Низька швидкість процесу нітрування крохмалю на його другій стадії вочевидь пов'язана з повільною дифузією нітратної кислоти в кристалічні області крохмальних зерен. Оцінка часу розчинення крохмалю за утворенням прозорого розчину в процесі нітрування показує, що цей час залежить від параметрів процесу. Експериментально встановлено, що зі збільшенням вмісту води в кислоті, що нітрує, час розчинення крохмалю ($\tau_р$) зростає, а з підвищенням температури кислоти зменшується (рис. 3).



а **б**

Рис. 3. Залежності часу розчинення крохмалю під час його нітрування від вмісту води в кислоті, що нітрує (а), і температури кислоти (б): 1 – межа відсутності розчинення (≈ 2.5 °С); 2 – межа «миттєвого» розчинення (≈ 70 °С).

Fig. 3. Dependencies of starch dissolution time during its nitration on the water content in the nitrating acid (a) and acid temperature (б): 1 – limit of dissolution absence (≈ 2.5 °С); 2 – limit of "instantenous" dissolution (≈ 70 °С).

Зі співставлення кінетичних кривих нітрування крохмалю (рис. 1) та даних з його розчинення (рис. 3) випливає, що розчин стає повністю прозорим на другій стадії нітрування. Причому повільне накопичення нітрогену в нітраті крохмалю на цій стадії продовжується і після візуальної фіксації розчинення, про що свідчить нахил прямих, які відповідають їй, на рисунку 2. Це можна пояснити продовженням взаємодії нітратної кислоти з найбільш досконалими фрагментами кристалічних областей (кристалітів), що присутні в розчині, але через розмір та кількість вже не впливають на його прозорість. Таке явище має місце в застосуванні до розчинів інших полімерів [26]. Важкістю розчинення та нітрування вказаних кристалічних формувань можна пояснити проблему досягнення теоретичного (N = 14.14 %) ступеня заміщення в нітраті крохмалю.

Аналіз впливу параметрів процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою на його кінетику показав, що зі збільшенням вмісту води в кислоті швидкість нітрування падає та вміст нітрогену в нітраті крохмалю, що досягається на другій стадії зменшується (рис. 1а). Очевидно, що це пов'язано з втратою нітрувальної активності кислоти через її розбавлення. В меншому ступені на швидкість нітрування впливає модуль нітрування, але його збільшення призводить до підвищення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю на другій стадії та за m = 30 досягає приблизно 13 % (рис. 1б), що пов'язано зі збільшенням кількості кислоти, що припадає на одиницю маси крохмалю, та зменшенням розбавляючої дії води, що утворюється в результаті реакції. Збільшення температури кислоти, що нітрує,

призводить до зростання швидкості нітрування крохмалю на першій стадії, але вміст нітрогену в нітраті крохмалю на другій стадії дещо знижується (рис. 1в). В цілому температура відносно слабко впливає на кінетику процесу нітрування в досліджуваному діапазоні зміни параметрів процесу: зміна температури від 20 °С до 50 °С призводить до зміни вмісту нітрогену на другій стадії всього приблизно на 0.5 % (відповідно з 13 % до 12.5 %) (рис. 1 в).

Властивість кінетичних кривих нітрування крохмалю лінеаризуватися в логарифмічних координатах (рис. 2) свідчить про ступеневу залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу та дозволяє виразити її у вигляді рівнянь:

для першої стадії

$$N = A_1\tau^{a_1} \qquad (1)$$

для другої стадії

$$N = A_2\tau^{a_2}, \qquad (2)$$

де коефіцієнти A_1 і A_2, а також показники ступеню a_1 і a_2 встановлюються на основі експериментальних досліджень.

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, одержимо формулу для розрахунку часу ($\tau_к$), за якого відбувається перехід від першої до другої стадії нітрування:

$$\tau_к = exp\frac{\ln A_2 - \ln A_1}{a_1 - a_2}.$$

Проведені експериментальні дослідження показали, що вказані коефіцієнти та показники ступеня залежать від параметрів процесу нітрування. Для їх розрахунку в результаті обробки експериментальних даних одержані рівняння множинної регресії:

$$y_1 = -1.774 - 0.544 \cdot X_1 + 0.570 \cdot X_2 - 0.130 \cdot X_3;$$
$$y_2 = 0.801 - 0.304 \cdot X_1 + 0.0303 \cdot X_2 + 0.106 \cdot X_3;$$
$$y_3 = -1.094 + 0.145 \cdot X_1 - 0.499 \cdot X_2 + 0.442 \cdot X_3;$$
$$y_4 = -3.439 + 0.488 \cdot X_1 - 0.338 \cdot X_2 + 0.678 \cdot X_3;$$

де $X_1 = \ln x$; $X_2 = \ln t$; $X_3 = \ln m$.

Значення коефіцієнтів та показників ступеня в цьому випадку визначається із виразів:

$A_1 = exp\ y_1$;

$A_2 = exp\ y_2$; $a_1 = exp\ y_3$; $a_2 = exp\ y_4$.

Зіставлення експериментальних залежностей вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу нітрування крохмалю з кінетичними кривими, що розраховані за рівняннями (1) і (2), показало досить хорошу їхню збіжність (рис. 4).

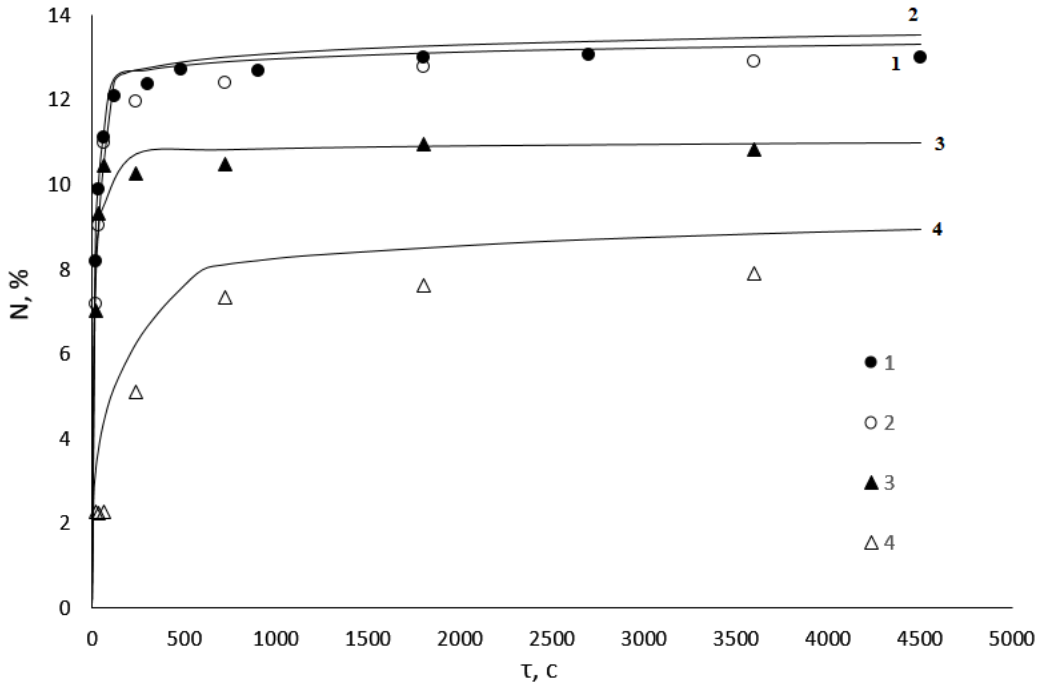


Рис. 4. Розрахунок кінетичних залежностей для різних режимів нітрування крохмалю: 1 – x = 2 %, m = 30, t = 20 °С; 2 – x = 2 %, m = 30, t = 10.5 °С; 3 – x = 20 %, m = 30, t = 20 °С; 4 – x = 2 %, m = 10, t = 20 °С.
Fig. 4. Calculation of kinetic dependences for different modes of starch nitration: 1 – x = 2 %, m = 30, t = 20 °С; 2 – x = 2 %, m = 30, t = 10.5 °С; 3 – x = 20 %, m = 30, t = 20 °С; 4 – x = 2%, m = 10, t = 20 °С.

Зазначені рівняння застосовуються в такому діапазоні зміни параметрів процесу нітрування крохмалю: 2 % ≤ x ≤ 20 %; 2.5 °C ≤ t ≤ 50 °C; 5 ≤ m ≤ 40; 2 с ≤ τ ≤ 10800 с.

Висновки

На підставі експериментального дослідження було визначено кінетичні закономірності нітрування крохмалю нітратною кислотою.

1. Процес нітрування крохмалю нітратною кислотою протікає одночасно з його розчиненням і включає дві стадії: швидку, пов'язану з розчиненням аморфних областей крохмальних зерен, та повільну – з розчиненням кристалічних областей. Вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю на другій стадії набуває близького до постійного значення через неповне розчинення найбільш досконалих фрагментів кристалічних областей (кристалітів).

2. Найбільше на кінетику процесу нітрування впливає вміст води в кислоті, що нітрує, причому зі збільшенням вмісту води швидкість нітрування падає та вміст нітрогену в нітраті крохмалю, який досягається на другій стадії, зменшується. Модуль нітрування в меншому ступені впливає на швидкість нітрування, з його збільшенням вміст нітрогену в нітраті крохмалю на другій стадії зростає. Температура нітрувальної суміші слабко впливає на швидкість нітрування відносно інших параметрів, її підвищення призводить зростання швидкості нітрування на першій стадії, але вміст нітрогену в нітраті крохмалю, який досягається на другій стадії, зменшується.

3. В логарифмічних координатах кінетичні залежності нітрування крохмалю являють собою прямі лінії зі зламом під час переходу від першої до другої стадії. Такий характер кінетичних залежностей дозволив в якості математичного опису кінетики процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою використовувати ступеневу функцію.

4. На підставі обробки експериментальних даних одержані емпіричні рівняння для розрахунку зміни вмісту нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю від тривалості процесу нітрування, а також значення часу міжстадійного переходу.

Результати дослідження дозволяють, задаючи параметри процесу нітрування крохмалю, проводити розрахунки вмісту нітрогену в нітраті крохмалю за різного часу нітрування та відповідно обґрунтовувати вибір раціональних режимів одержання цієї вибухової речовини, що має широку сировинну базу. Вони також показують, що, змінюючи концентрацію використовуваної для нітрування нітратної кислоти, можна регулювати вміст нітрогену в нітраті крохмалю, а відповідно енергетичні характеристики цієї вибухової речовини.

References

[1] Liu, J. (2019). Nitrate esters chemistry and technology. Singapore: Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978–981–13–6647–5

[2] Department of the Army Technical Manual Military Explosives. (1995). TM9 – 1300 – 214. U. S. Government Printing Office, 388–421/140013.

[3] Caesar, G. V. (1958). Starch nitrate. Advances in Carbohydrate Chemistry, 13, 331–345. https://doi.org/10.1016/S0096–5332(08)60360–4

[4] Skryhan, K., Gurrieri, L., Sparla, F., Trost, P., Blennow, A. (2018). Redox regulation of starch metabolism. *Frontiers in plant science, 9*, 1344. https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01344

[5] Li, C., Wu, A., Yu, W., Hu, Y., Li, E., Zhang, C., Liu, Q. (2020). Parameterizing starch chain-length distributions for structure-property relations. *Carbohydrate polymers, 241*, 116390. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116390

[6] Diop, A., Talouba, I. B., Balland, L., Mouhab, N. (2019). Thermal characterization of a biodiesel nitration: Bio-additive's synthesis by calorimetric methods. Thermochimica Acta, 673, 138-146. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.024

[7] Zhang, K., Budinská, A., Passera, A., Katayev, D. (2020). N-Nitroheterocycles: Bench-stable organic reagents for catalytic ipso-nitration of aryl-and heteroarylboronic acids. *Organic letters, 22*(7), 2714–2719. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00671

[8] Marchenko, G. N. (Ed.). (2000). [Physico–chemical bases and instrumental design of technology for the pyroxylin gunpowders production. (Vol.1)]. Kazan, Russian Federation: FEN (in Russian).

[9] Lukashov, V. K., Sereda, V. I., Tishchenko, S. D. (2019). [Technological aspects of nitration of starch with nitrogen–sulfur acid mixture]. *Journal of Chemistry and Technologies, 27,* 2, 169–178 (in Russian). https://doi.org/10.15421/081918

[10] Panchenko, O. A., Titova, O. I. (2005). [Problems and achievements in the production of cellulose nitrates]. Khmiya rastitel'nogo syr'ya. – Chemistry of plant raw materials, 3, 85–88 (in Russian).

[11] Kuchurov, I. V., Zharkov, M. N., Fershtat, L. L., Makhova, N. N., Zlotin, S. G. (2017). Prospective symbiosis of green chemistry and energetic materials. *Chem. Sus. Chem., 10*(20), 3914-3946. https://doi.org/10.1002/cssc.201701053

[12] Murray, J. I., Brown, D. B., Silva Elipe, M. V., Caille, S. (2021). Hazard Evaluation and Safety Considerations for Scale-Up of a Fuming Nitric Acid Mediated Nitration of Aryl Boronic Acids. *Organic Process Research & Development, 26*(3), 657–660. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.1c00131

[13] Wu, J. W., Zhang, P., Guo, Z. X. (2021). Nitration of deactivated aromatic compounds via mechanochemical reaction. *Tetrahedron Letters, 72*, 153087. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2021.153087

[14] Veretenikov, E. A. (2000). Nitration of chlorobenzene with nitric acid: reaction kinetics and development of a method for obtaining nitrochlorobenzene. (PHD dissertation).https://viewer.rusneb.ru/ru/000199_000009_000252728

[15] Zimmermann, W., Muhldorf. K., Gustav, S., Reinhardt, L. (1961). US Pat. 2995549. Essen, Germany. Wasag–Chemie Aktiengesellschaft.

[16] Grageroff, I. A. (1959). US Pat. 2883376. New York, USA. Amoretty, V. A.

[17] Ostrovsky, V.A., Enin, A. S., Boyko,L. N., Trifonov, R. E., Popova, E. A., Pavlyukova, Yu. N. (2016). [Kinetics and mechanism of nitration of 1–phenyl–5–methyltetrazole in the HNO3–H2SO4 system]. *Zhurnal organicheskoy khimii. – Journal of Organic Chemistry, 52*, 11, 1679–1685 (in Russian).

[18] Yudin, N.V., Kushtaev, A. A., Zbarsky, V. L. (2007). [Nitration kinetics of 4–hydroxy–6–oxo–2–methylpyrimidine in sulfuric–nitric acid mixtures]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. – Advances in chemistry and chemical technology,* 5, 73, 28–30(in Russian).

[19] Golod, E. L. (2006). [Kinetics and mechanism of nitration of polynitroalkanes] / Ros. khim. zh. (ZH. Ros. khim. ob–va im. D.I. Mendeleyeva). – Ros. chem. j. (J. of Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev), 50, 3, 115–123 (in Russian).

[20] Stovbun, S. V., Nikolsky, S. N., Melnikov, V. P., Mikhaleva, M. G., Litvin, Ya. A., Shchegolikhin, A. N., Zlenko, D. V., Tverdislov, V. A., Gerasimov, D. S., Rogozin, A. D. (2016). [Chemical physics of cellulose nitration]. *Khimicheskaya fizika. – Chemical Physics*, 35, 4, 20–35 (in Russian). https://doi.org/10.7868/S0207401X16040117

[21] Repin, V.B., Balyberdin, A. S., Makhotkin, A. F., Sharafislamov, F. Sh. (2013). [Modeling the influence of the initial degree of substitution of cellulose nitrates on the process of polymer swelling in nitric acid]. *Vestnik Kazanskogo gosud. tekhnol. un–ta. – Bull. Kazan State technol. University*, T. 35, 4, 129–132 (in Russian).

[22] Mikhailov, Yu. M., Romanova, L. B., Darovskikh, A. V., Barinova, L. S. (2019). [Study of the process of nitration of hyperbranched polyglycidols]. *Zhurnal prikladnoy khimii. – Journal of Applied Chemistry, 92*, 3, 401–408 (in Russian).

[23] Sullivan, F., Simon, L., Ioannidis, N., Patel, S., Ophir, Z., Gogos, C., Jaffe, M., Tirmizi, S., Bonnett, P., Abbate, P. (2018). Nitration kinetics of cellulose fibers derived from wood pulp in mixed acids. *Industrial and Engineering Chemistry Research, 57,* 6, 1883–1893. https://doi.org/10.1134/S0044461819030162

[24] Nikolsky, S. N., Zlenko, D. V., Melnikov, V. P., Stovbun, S. V. (2019) The fibrils untwisting limits the rate of cellulose nitration process. *Carbohydrate Polymers, 204*, 45, 232–237. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.019

[25] Tishchenko, S. D., Lukashov, V. K. (2018). [Development of a method for determining the content of nitrogen in nitrate of starch]. *«Education, science and production: development and prospects» Abstracts of III All–Ukrainian scientific and methodological conference*, 2–30 (in Ukrainian).

[26] Klenin, V.I., Fedusenko, I. V., Klokhtina, Yu. I. (2003). [Structure of solutions of crystallizing polymers. Influence of dissolution methods]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. – High molecular compounds, 45* (A), 12, 2054–2062 (in Russian).