

веществ после слива из обработанного сырья основной массы экстракта).

Выводы

1. Из двух исследованных растворителей более высокую степень извлечения способен обеспечить изопропанол (до 40...45 % от массы абс. сухого сырья).

2. Экстрагирование при температуре, близкой к температуре кипения экстрагента, повышает выход экстрактивных веществ в 2—3 раза.

3. При резонансных условиях колебаний выход экстрактивных веществ возрастает на 20...25 %. Процесс экстрагирования можно считать завершенным за 80...100 мин (см. рисунок).

4. При переработке древесной зелени перспективно использование аппаратов с интенсивным массообменом, позволяющих наиболее полно извлечь ценные биологически активные соединения.

5. Аппараты резонансного типа обладают в этом отношении рядом преимуществ: не требуют серьезных изменений в уже существующих экстракционных аппаратах, отличаются низкой энергоемкостью, отсутствием подвижных частей в зоне экстракции. Объединение резонансного и дефлегмационно-оросительного методов экстракции позволит существенно повысить степень использования древесной зелени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость).— Л.: Химия, 1974.— С. 211—219. [2]. Баранова Р. А., Фрагина А. И., Чернолюдский С. А. Получение и применение хлорофиллосодержащих препаратов из хвои // Лесохимия и подсочка: Обзор, информ. / ВНИИПЭИлеспром.— М., 1973.— 32 с. [3]. Ладинская С. И., Медников Ф. А. Выбор растворителя для экстракции зеленых пигментов из древесной зелени // Лесохимия и подсочка: Реф. информ.— М., 1974.— № 3.— С. 10—11. [4]. Левин Э. Д., Репях С. М. Переработка древесной зелени.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 120 с. [5]. Островский Г. М., Малышев П. А., Аксенова Е. Г. О работе пульсационных аппаратов в резонансном режиме // Теор. основы химической технологии.— 1990.— Т. 24.— С. 835—839. [6]. Ягодин В. И., Антонов В. И. Экстракционная химическая переработка древесной зелени для получения биологически активных веществ // Химия древесины.— 1983.— № 1.— С. 3—15.

Поступила 1 июня 1993 г.

УДК 630*861

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИАНИД-ИОНОВ НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ В УСЛОВИЯХ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, Л. В. ГЕРАСИМОВА

Архангельский лесотехнический институт

При двустадийной азотнокислотно-щелочной делигнификации древесины в водной среде при температуре, не превышающей 90...95 °С, получают целлюлозу, по качеству не уступающую сульфитной. В процессе обработки, как известно, образуется синильная кислота [1, 4, 5], что является недостатком данного способа. Следует отметить, что этому вопросу посвящено мало исследований, в основном работы зарубежных авторов.

Образование синильной кислоты происходит с разрывом С—С связей при нитровании и нитрозировании органических веществ [2]. На примере фенола это можно объяснить восстановлением азотной кислоты

до азотистой, получением изонитрозокетона в результате взаимодействия азотистой кислоты с лигнином и разрушения последнего.

Для установления типа структур, влияющих на образование цианид-ионов при азотнокислотной обработке древесины, нами исследовано поведение модельных соединений, лигнинов и моносахаридов после обработки азотной кислотой при температуре 90...95 °С по схеме азотнокислотной варки, включающей улавливание синильной кислоты 4 %-й щелочью в поглотительном сосуде [4]. Цианид-ион определяли ранее разработанным методом [3]. Изучены как поглотительные растворы, так и реакционные остаточные азотнокислотные растворы после их нейтрализации гидроксидом натрия.

В качестве моделей использовали ароматические соединения с карбонильными, карбоксильными, нитро- и нитрозогруппами, с фенольными гидроксильными и без гидроксильных, а также модели с пропановой цепочкой, лигнины и моносахара. Результаты полярографического анализа модельных соединений после азотнокислотной обработки представлены в таблице.

Данные, полученные при исследовании щелочных поглотительных растворов, свидетельствуют о том, что наибольшее количество синильной кислоты (в расчете на CN^-) по волне в области $-0,25 \dots -0,28$ В дают структуры с альдегидной группой и фенольными гидроксильными: ванилин и 3,4-диоксибензальдегид соответственно 5,62 и 4,92 %. При реакции метилированной структуры ванилина (3,4-диметоксибензальдегид) определены только следовые количества цианид-ионов (0,04 %), в структурах без фенольных групп (коричная, гидрокоричная кислоты) они отсутствуют, а сиреневая кислота (3,5-диметокси-4-оксибензойная) дает 1,54 % цианид-ионов при азотнокислотной обработке. Структуры без пропановой цепочки или бензильного углеродного атома (фенол и гваякол) — соответственно 2,45 и 3,85 %, что свидетельствует о частичном разрушении ароматической структуры в процессе обработки.

Соединение	Массовая доля, % от исходного		
	цианид-ионов в поглотителе	нитросоединений	
		в поглотителе	в остатке
Фенол	2,45	6,40*	78,00
Гваякол	3,85	0,31	46,20
Ванилин	5,62	0,00	28,05
3,4-диоксибензальдегид	4,92	Следы	0,86
3,4-диметоксибензальдегид	0,04	Следы	5,37
Сиреневая кислота	1,54	0,00	6,85
Кофейная кислота	4,22	Следы	0,31
Коричная кислота	0,00	0,00	0,15
Гидрокоричная кислота	0,00	Следы	Следы
Метилловый эфир коричной кислоты	0,00	Следы	0,11
Изоэвгенол	0,06	0,00	43,00
Дигидродиизоэвгенол	1,82	0,26	4,20
Ванилиновый спирт	2,81	0,00	0,20
α -гваяцилпропанол	0,82	0,00	1,20
<i>l</i> -нитрофенол	0,24	Следы	65,93
<i>o</i> -нитрофенол	0,17	4,60	50,28
α -динитрофенол	0,03	Следы	76,10
β -нитрозо- α -нафтол	0,17	0,00	61,90
Диоксанлигнин	1,84	0,00	2,65
Сульфатный лигнин (паста)	2,63	Следы	0,80
Нитролигнин (НЛСК-7)	1,04	0,00	2,79
Лигноссульфоная кислота (ЛСК-2)	1,24	0,00	2,72

* В расчете на фенол в поглотителе это составит 4,32%.

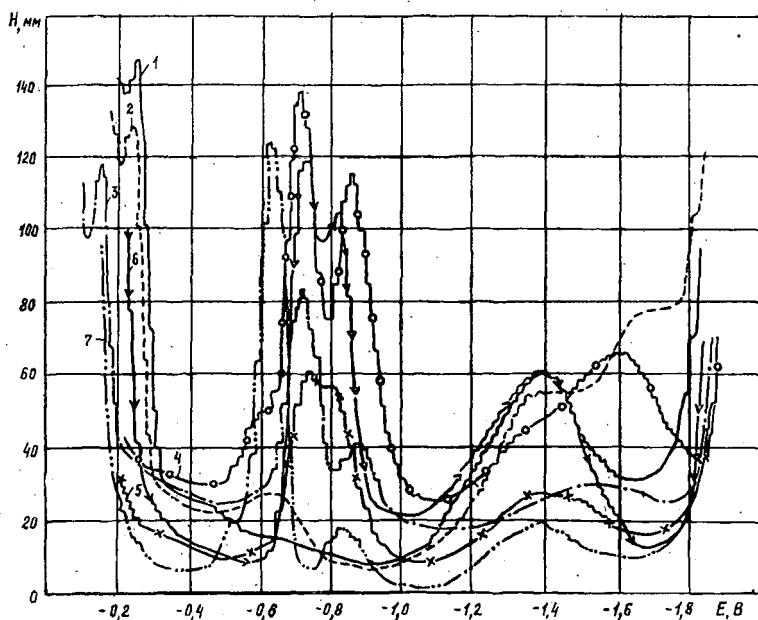
После взаимодействия с ароматическими нитро- и нитрозосоединениями в щелочных поглотителях определены только незначительные (следовые) количества цианид-ионов. Это указывает на то, что образование цианид-ионов предшествовало реакции нитрования ароматического кольца. Присутствие нитрогруппы до какой-то степени способствовало стабилизации ароматического кольца. Расщепление С — С связи не происходило, о чем свидетельствовало низкое содержание цианид-ионов в поглотительных растворах при обработке нитро- и нитрозофенолов (0,17...0,24 %), а также при обработке динитрофенола (0,03 %).

При обработке лигнинов получены близкие результаты (1,04...2,68 %). Причем наиболее низкое значение характерно для нитролигнина, наиболее высокое — для сульфатного лигнина.

Наиболее вероятно, что реакция нитрования в разбавленных растворах азотной кислоты идет через промежуточное образование ароматических нитрозогрупп, дальнейшее окисление которых до нитрогрупп сопровождается побочной реакцией перегруппировки атомов молекулы фенольного нитрозосоединения до кетоноксида. Последний в дальнейшем окислительно-восстановительном процессе при повышенной температуре разрушается до цианистого водорода, двуокиси углерода и воды.

Моносахариды (ксилоза и глюкоза) при обработке разбавленной азотной кислотой в указанных условиях не давали цианид-ионов.

На основании результатов эксперимента можно сделать заключение, что реакции образования цианид-иона предшествует реакция нитрования, и за нее ответственны структурные элементы лигнина со свободным фенольным гидроксилем и альдегидной группой.



Полярнограммы обработанных азотной кислотой нейтрализованных растворов модельных соединений на фоне 0,05 М гидроксида лития (в скобках приведена концентрация в ячейке при пересчете на исходное соединение, г/л: 1 — кофейная кислота (79,40); 2 — 3,4-диоксibenзальдегид (92,40); 3 — гваякол (6,65); 4 — фенол (7,06); 5 — ванилин (7,18); 6 — диметоксибензальдегид (93,00); 7 — сиреневая кислота (71,40)

Как показали полярографические данные, из всех исследованных соединений только фенол, *o*-нитрофенол, гваякол и дигидродиизоэвгенол давали летучее нитросоединение, обнаруженное по пикам в областях $-0,72 \dots -0,75$ и $-0,80 \dots -0,90$ В.

Сравнение полярограмм остаточных азотнокислотных нейтрализованных растворов после обработки модельных соединений, приведенное на рисунке, показало, что нитросоединения образуются в наибольшей степени из фенольной, гваяцильной и ванилиновой структур (28,00... 78,00 %), а также сиригильной и 3, 4-диметоксibenзолной (5,40... 6,85 %). Следует отметить, что пирокатехиновые (3, 4-диоксibenзальдегид, кофейная кислота) и бензилспиртовые (ванилиновый спирт, α -гваяцилпропанол) структуры давали в области $-0,75 \dots -0,90$ В волны малой величины. Количество определяемых нитросоединений колебалось в пределах 0,20... 1,20 %. Подобные результаты получены при использовании в качестве модели сульфатного лигнина (см. таблицу). В то же время указанные структуры образовывали достаточно ощутимые количества цианид-ионов.

Методика эксперимента

Опыты по обработке азотной кислотой проведены на установке, обычно используемой для микроопределения алкоксильных групп. Она состоит из реакционной колбочки вместимостью 15 мл, куда помещали 35... 75 мг исследуемого вещества и 1,0... 2,0 мл водной азотной кислоты концентрацией 75... 80 г/л, змеевикомого холодильника и двух поглотительных сосудов, заполняемых 4 %-м гидроксидом натрия. Реакцию осуществляли при температуре 90... 95 °С в течение 1... 2 ч. Во время реакции содержимое колбочки продували воздухом из газометра со скоростью 1—2 пузырька в секунду.

Полученные поглотительные растворы и содержимое реакционных колбочек полярографировали на фоне 0,05 М гидроксида лития на ртутной капле в трехэлектродном переменного-токовом режиме ТАСТ на полярографе ПУ-1 (время задержки 1,1 с). В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный. Объемы поглотительных растворов измерены перед анализом, содержимое реакционных колбочек нейтрализовано до рН 7... 8 гидроксидом натрия, объем растворов доведен дистиллированной водой до 25 мл. Определение цианид-ионов полярографическим методом проведено при диапазоне тока 1×10 , амплитуде 30 мВ. Высота пика измерена в области $-0,25 \dots -0,28$ В [5].

Исследование области нитрогрупп 0,65... 0,75 и 0,80... 0,90 В осуществлено в диапазоне тока $0,25 \times 10$, амплитуде 30 мВ с предварительной записью в тех же условиях полярограмм модельных нитросоединений без азотнокислотной обработки (концентрация в ячейке 2,5... 5,5 мг/л на фоне 0,05 М гидроксида лития). Растворы перед полярографированием продуты гелием в течение 5... 10 мин для освобождения от кислорода. В аналогичных условиях, но при концентрации 7... 100 мг/л в расчете на исходное соединение исследованы остаточные азотнокислотные растворы после нейтрализации. Количественно нитросоединения определены методом калибровочных линий с использованием в качестве модели соответствующего нитросоединения. Расчет проведен на исходное вещество.

Выводы

1. Образованию цианид-ионов при азотнокислотной обработке дрeвесины в наибольшей степени способствует наличие фенольных структур с альдегидными группами, а также пирокатехиновых структур.

2. Присутствие нитрогрупп в ароматическом кольце и метилированных фенольных гидроксиллов препятствует образованию цианид-ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина / Пер. с англ.—М.: Лесн. пром-сть, 1964.—863 с. [2]. Вейганд—Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Пер. 3-го нем. изд.—М.: Химия, 1969.—944 с. [3]. Горбунова О. Ф., Асютченко Л. В., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн.—1992.—№ 6.—С. 80—84.—(Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д., Кочергина Г. Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн.—1991.—№ 3.—С. 90—95.—(Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.—М.: Наука, 1976.—367 с.

Поступила 30 июня 1993 г.