

УДК 668.474 : 547.576

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

© В.Е. Тарабанько*, Н.В. Коропачинская

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок,
Красноярск, 660036 (Россия) e-mail: veta@icct.ru

В обзоре рассмотрены литературные данные по проблемам получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья: каталитическое окисление кислородом, сопоставление эффективности каталитического и нитробензольного окисления, влияние природы лигнинов на выход ароматических альдегидов. Обобщены сведения по экстракционному выделению ванилина и разделению смесей метоксилированных гидроксibenзальдегидов, образующихся при окислении лигнинов.

Содержание

Введение	5
Влияние природы лигнина и катализаторов на выход ароматических альдегидов	6
Окисление древесины осины (<i>Populus Tremuloides</i> M.).	10
Каталитическое окисление пшеничной соломы	11
Каталитическое окисление древесины, пораженной бурными гнилями	12
Каталитическое окисление лигносульфонатов	14
Экстракция ароматических альдегидов	17
Разделение смеси альдегидов	18
Заключение	22
Список литературы	22

Введение

Лигнин, один из основных компонентов древесины – полимер фенольной природы, состоящий из мономеров гваяцилпропанового, сиригинилпропанового и *para*-гидроксипропанового типа [1–4]. Лигнины могут служить неисчерпаемыми источниками для получения ароматических оксиальдегидов – ванилина, сиреневого альдегида и *para*-гидроксibenзальдегида [1, 5].

Ароматические альдегиды являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности [6, 7]. Так, ванилин применяется для производства папаверина, фтивазиды и L-ДОФА [4]. Интенсивно исследуется класс ваниллоидов. Это – ваниламида карбоновых кислот, в частности капсаицин, который содержится в кайенском перце и является основой известной мази финалгон [8–10]. Наличие в ванилине реакционно-способных функциональных групп обеспечивает возможность получения из него производных, обладающих биологической активностью и антисептическими, бактерицидными, антиоксидантными свойствами [10, 11]. Сиреневый альдегид, в свою очередь, может быть использован для производства триметоксибензальдегида, бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов [12]. Из сиреневого альдегида могут быть также получены замещенные антрахиноны – катализаторы

* Автор, с которым следует вести переписку.

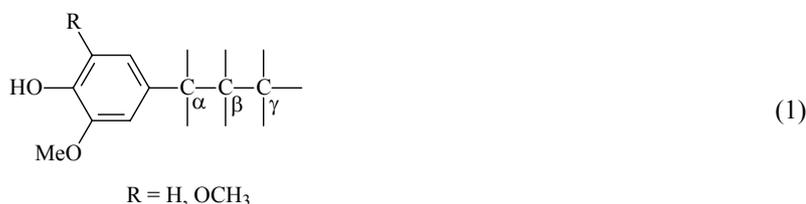
экологически чистых процессов щелочной делигнификации [13, 14]. *Para*-гидроксibenзальдегид находит применение в производстве полимеров и других областях химической технологии.

Метоксилированные гидроксibenзальдегиды относятся к высокотехнологичным и дорогим продуктам химической переработки древесины и недревесного сырья – килограмм ванилина стоит 10–15, а сиреневого альдегида – 25 долларов США. Однако процессы глубокой переработки древесины не освоены в промышленности. Источников лигнина, пригодных для промышленного получения ароматических альдегидов, немного, так как химическое воздействие на древесину приводит к изменениям структуры лигнина, снижающим выход альдегидов при окислении [5, 15, 16]. Лигнинсодержащие материалы (сульфатные и сульфитные щелока, опилки, солома и т.д.) утилизируются в основном либо путем сжигания [17, 18], либо вывозятся в отвалы.

В настоящем обзоре рассмотрена проблема утилизации отходов целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства с целью получения малотоннажных органических продуктов – оксиароматических альдегидов.

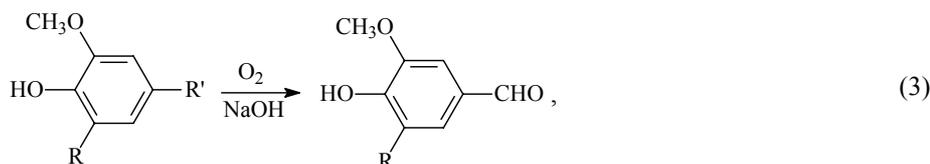
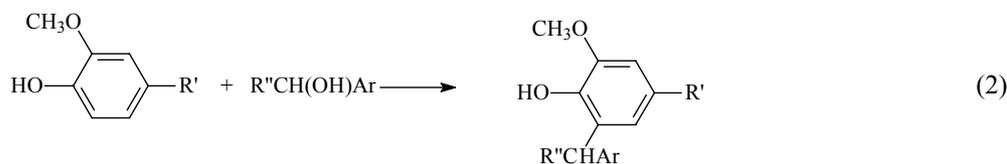
Влияние природы лигнина и катализаторов на выход ароматических альдегидов

Структура лигнинов древесных пород построена из замещенных фенилпропановых единиц. Наиболее часто встречаются фрагменты гваяцил- и сирингилпропана [3, 19, 20]:



Лигнины хвойных пород древесины состоят из мономеров гваяцилпропанового типа и при окислении дают ванилин. При окислении лигнинов лиственных пород, состоящих из смеси гваяцилпропанового и сирингилпропанового типа, получается смесь ванилина и сиреневого альдегида. Соотношение их выходов при окислении зависит от породы древесины и варьируется в пределах от 1 : 3 до 1 : 5 [3]. Лигнины травянистых растений образуют при окислении, кроме ванилина и сиреневого альдегида, *para*-гидроксibenзальдегид [3]. Наиболее селективным окислителем лигнина в ароматические альдегиды считается нитробензол при 160–170° С [3, 21].

Хорошо известно, что не только видовой состав древесины определяет количественный выход ванилина, сиреневого альдегида и *para*-гидроксibenзальдегида при окислении лигнина. Химическая активность технических лигнинов во многом зависит от способа их получения (табл. 1, 2). Нативные лигнины лиственных пород дают больший суммарный выход альдегидов (42÷50%), чем хвойные лигнины (20÷27%). Объяснение этому факту заключается в большей стабильности сирингильных фрагментов по сравнению с гваяцильными в процессах как делигнификации, так и окисления в альдегиды вследствие невозможности первых конденсироваться по незамещенному 5 положению ароматического ядра [22–24]:



где R = CH₃O или H.

Конкуренция процессов (2) и (3) объясняет различия суммарных выходов альдегидов при окислении лиственной и хвойной древесины. Устойчивая в процессе окисления нитробензолом часть гваяцильных структур хвойных пород достаточно стабильна и в других процессах [38]. В результате выход ванилина незначительно снижается в ряду лигнинов: нативный (27 %) > ферментативный (20 %) > сульфитный (17%) [25, 26, 28], а также при переходе от нитробензола к другому окислителю – кислороду. Выход ванилина при окислении гидролизного лигнина на порядок меньше, что обусловлено глубокой конденсацией лигнина в процессах кислотного гидролиза [29]. Устойчивость лиственных лигнинов к конденсации в процессе окисления нитробензолом позволяет наблюдать более плавное снижение выхода альдегидов при ужесточении условий выделения: этанол-лигнин дает вдвое, а лигносульфонаты втрое меньший выход альдегидов, чем нативный лигнин (табл. 1). Содержание устойчивых в процессе варки фрагментов в лиственных и хвойных лигнинах близко и соответствует образованию 16–18% альдегидов в процессе окисления нитробензолом, а также и при каталитическом окислении кислородом. Эта величина составляет $\approx 1/3$ от общего содержания гваяцильных и сирингильных структур в нативных лигнинах. Заметим, что столько же лигнина в процессах делигнификации растворяется очень быстро, в отличие от оставшегося [39]. Таким образом, приблизительно 30% фенилпропановых структур хвойных лигнинов не конденсируются в процессах делигнификации и окисления в ванилин (табл. 1). Около 40% гваяцильных структур хвойных пород древесины конденсируются намного быстрее, чем сирингильные фрагменты лиственных, что обуславливает трудности как делигнификации, так и окисления в ванилин хвойной древесины по сравнению с лиственной [2, 31, 38].

Введение органических растворителей (ацетона, хлороформа и диметилформамида) при щелочном нитробензольном окислении приводит к снижению выхода альдегидов, особенно ванилина, что также объясняется протеканием конденсации с образованием ванилиновых производных ряда дифенилпропанов [21]:

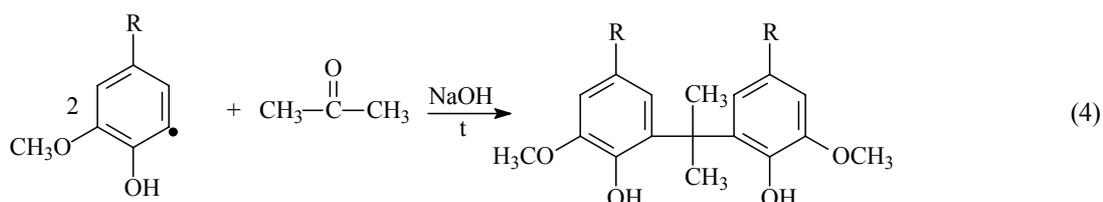


Таблица 1. Нитробензольное окисление лигнинов различной природы в ванилин (В) и сиреневый альдегид (СА)

Образец лигнина	Выходы, мас. % на лигнин		Литература
	В	СА	
Древесина пихты <i>Abies Alba</i>	24,3	–	23
Древесина норвежской ели <i>Picea abies</i>	27,5	0,06	1, 25
Древесина ели белой <i>Picea glauca voss</i>	20,1	–	22, 19
Древесина осины <i>Populus tremuloides Michx</i>	12,9	30,7	22,
	11	53*	21
Древесина березы <i>Betula verrucosa</i>	12	35	23
Древесина клена <i>Acer platanoides</i>	13	37	26
Этанол-лигнин**	6,7	17,0	26
Сульфатный лигнин хвойных пород	13,1	0,6	26
Сульфатный лигнин лиственных пород	5,3	7,9	26
Сульфитный лигнин хвойных пород	16,5	Следы	26
Сульфитный лигнин лиственных пород	6,1	10,1	26
«Карамель» процесса предгидролиза	8,00***	–	27
Лигнин бурых гнилей ели	13,9	–	28
Лигнин Класона	1,5	–	29

* Получено в присутствии добавок О-фенантролина.

** Получен обработкой древесины 0,012 М НСl в 50% водном этаноле.

*** Дан выход в расчете на окисляемый субстрат.

Таблица 2. Выход ванилина в процессах окисления лигнинов различной природы молекулярным кислородом

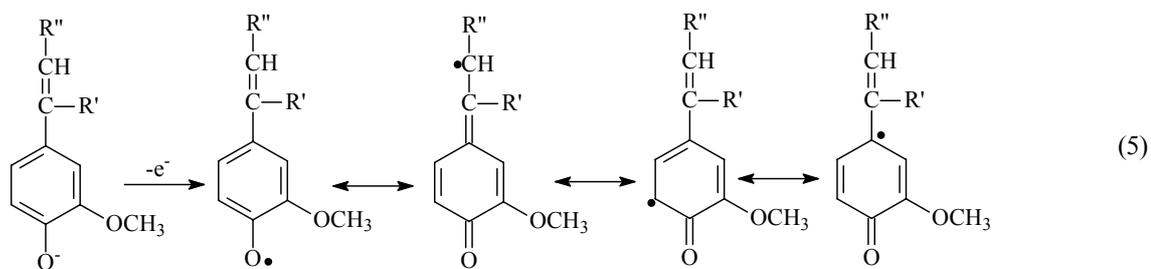
Образец лигнина	Окислитель, катализатор, (примечания)	Выход, % на лигнин	Литература
Древесина ели (28% лигнина)	Воздух, без катализатора	11,4	30
Древесина ели	Воздух, 10% Cu(OH) ₂ в расчете на древесину	18,9	30
Древесина ели	Воздух, 10% MnO ₂ в расчете на древесину	18,2	30
Древесина сосны	Кислород, без катализатора	12,9	31
Древесина сосны	Кислород, CuSO ₄	23,1	31
Сосновая гниль	Кислород, CuSO ₄	19,8	31
Древесина осины	Кислород, CuO, проточная установка	36*	32
Лигносульфонаты	Воздух, без катализатора (Сясьский ЦБК)	5–7	4, 24
Лигносульфонаты	Кислород, с катализатором (Сясьский ЦБК)	14,7	47, 48
Лигносульфонаты	Воздух, Cu-катализатор (Monsanto)	10	33
Лигносульфонаты	Кислород, Co(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄	12,5	34
Лигносульфонаты	Кислород, CuSO ₄	15,5	34
Щелок Светогорского ЦБК	Кислород, CuSO ₄	9,3	31
Сульфатный лигнин сосновой древесины	Кислород без катализатора	10,8	35-37

* Дан суммарный выход ванилина и сиреневого альдегида.

Применение добавок окислительно-восстановительного типа, например антрахинона и фенантролина, приводит к повышению выхода ароматических альдегидов вплоть до 63–64 вес. % на лигнин при щелочном нитробензолном окислении лигнина осины [21].

Окисление молекулярным кислородом более предпочтительно в технологическом плане, чем нитробензолом, хотя и менее селективно (табл. 2), что в первую очередь связано со значительным вкладом побочных реакций радикально-цепного окисления даже при использовании катализатора [40, 41].

Образование феноксильного радикала в окислительной системе происходит сравнительно легко благодаря невысокой энергии отрыва водорода от фенольного гидроксила (и тем более электрона от фенолят-иона) и высокой стабильности феноксильного радикала [41]:



Феноксильный радикал R[•] присоединяет молекулу кислорода и превращается в пероксидный радикал RO₂[•], который взаимодействует с лигнином, образуя малоустойчивые пероксидные продукты [42]. Атака исходной молекулы необязательно осуществляется по фенольному гидроксилу. В реакцию включаются и другие функциональные группы лигнина. Имеющиеся сведения о химическом составе низкомолекулярных продуктов [43, 44] свидетельствуют о значительном вкладе реакций деградации боковых цепей в суммарный процесс окисления лигнина кислородом. Радикальные продукты восстановления O₂: O₂^{•-}, HO[•], и особенно HO[•] [45] – окислители активные и низкоселективные – окисляют субстрат с меньшими выходами ароматических альдегидов. В работе [21] показано, что повысить выход альдегидов при окислении лигнина кислородом можно путем проведения процесса в водно-метанольной среде, так как в отличие от, например, кетонов (схема 4), спирты являются ингибиторами радикальных процессов.

Катализаторы увеличивают выход ароматических альдегидов в процессе окисления лигнинов кислородом в полтора-два раза [16, 21, 24, 31, 34, 36, 46–48]. Среди катализаторов окисления лигнинов

следует отметить оксиды и гидроксиды переходных металлов – Cu(II), а также Co(III), Ag(I), Mn(IV). В щелочной среде все эти гидроксиды имеют невысокий редокс-потенциал в интервале 0,15–0,35 вольт, причем медь – наименьший.

Наиболее эффективными и традиционными являются катализаторы на основе Cu(II). Так, при окислении лигносульфонатов добавки гидроксида меди (16 г/л) увеличивают выход ванилина более чем в 2 раза (до 14,7 вес. % в расчете на лигнин) [47, 48]. Почти вдвое (с 12,9 до 23,1 вес. % в расчете на лигнин) возрастает выход ванилина из сосновой древесины в присутствии 4 г/л оксида меди, и этот выход достигается в течение 20 мин (табл. 3) [31].

Недавно продемонстрирована каталитическая активность медь-фенантролиновых комплексов (0,6 г/л) при окислении сосновой древесины кислородом [46]. Под действием этого катализатора выход ванилина возрастает в 1,6 раза (табл. 3), но его абсолютное значение мало по сравнению с данными [31] и лишь незначительно превышает выходы, полученные без катализатора в [31]. Низкие выходы ванилина, получаемые в [46], могут быть связаны с особенностями методики выполнения эксперимента: процесс проводится 3 ч без подачи поглощаемого кислорода в течение опыта. Такая продолжительность процесса характерна для окисления нитробензолом и оксидом меди [21, 23], но окисление кислородом при 170°С протекает в диффузионном режиме, и максимальные выходы ванилина достигаются за времена не более часа [10, 31, 47–51]. Неконтролируемым поглощением кислорода, а это основной параметр процесса, может быть обусловлена и невысокая воспроизводимость результатов [46]: в опытах без катализатора выход ванилина колеблется от 4,3 до 8,5%. В итоге работа [46] не дает ответа на важнейший вопрос: насколько велика каталитическая активность медь-фенантролиновых комплексов по сравнению с более доступным гидроксидом меди.

Ускорение процессов катализаторами в первом приближении согласуется с общей схемой стадийного катализа реакций окисления кислородом (схема (6)–(9)), в рамках которой скорость каталитического цикла (6) – (7) (уравнение (8)) превышает скорость некаталитической реакции (9).



Селективность процессов окисления обычно возрастает с уменьшением активности окислителя: чем ближе активность окислителя к минимально необходимой, тем выше селективность процесса. Cu(II) – более мягкий окислитель, чем кислород, и поэтому селективность окисления под действием этого катализатора возрастает. Подробно вопросы механизма и селективности окисления лигнинов рассмотрены в [40, 52, 53].

Таблица 3. Селективность окисления сосновой древесины в зависимости от условий проведения процесса

Катализатор	Температура, °С	Загрузка катализатора, г/л	Продолжительность процесса, мин	Выход альдегидов, вес. % на лигнин	Литература
Оксид меди	160	4,0	15–20	23	31
Фенантролинат меди	170	0,6	180	14	46
Без катализатора	160	–	15–20	12,8	31
	170	–	180	8,5	46

Окисление древесины осины (*Populus Tremuloides M.*)

Среди лиственных пород древесины, произрастающих на территории России, осина занимает второе место по запасам после березы, а более половины (54,3%) осинников Восточной Сибири расположены в Красноярском крае [54]. Процессы получения сиреневого альдегида из осиновой древесины активно исследуются в последнее время [16, 21, 32, 51].

Особый интерес для промышленности представляет окисление в проточном режиме [32]. Окисление древесной пульпы в проточной установке (рис. 1) при 170° С и рабочем давлении 2,5 МПа на инертной засыпке (сталь 12Х18Н10Т) дает 11,4% сиреневого альдегида и 3,0% ванилина от массы лигнина (табл. 4). Несмотря на то, что в реактор, заполненный слоем гетерогенного катализатора, подается взвесь твердого субстрата, процесс протекает достаточно стабильно благодаря тому, что в присутствии кислорода в 1 М растворе NaOH древесина, включая и целлюлозную компоненту, быстро растворяется уже при 130° С [32, 55].

Использование взвеси гидроксида меди в статическом качающемся реакторе увеличивает выход альдегидов в полтора раза по сравнению с некаталитическим процессом [47, 48]. В проточном реакторе при введении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в реакционную массу каталитический эффект практически отсутствует (табл. 4) [32]. Замена инертной засыпки в реакторе на медную стружку приводит к увеличению концентрации альдегидов более чем в два раза: выход ванилина достигает 9,0%, а сиреневого альдегида – 26,5% от массы лигнина. Суммарная концентрация альдегидов в растворе составляет 7–8 г/л (табл. 4) [32].

В условиях пленочного режима протекания процесса массообмен между жидкостью и поверхностью стационарного катализатора оказывается весьма эффективным. Сопоставление полученных суммарных выходов альдегидов (35,5% от массы лигнина древесины) с данными по традиционному нитробензольному окислению (43% от массы лигнина древесины) показывает, что каталитическое окисление древесного лигнина кислородом протекает с эффективностью около 80% от нитробензольного. Эти факты показывают, что каталитическое окисление нативных лигнинов лиственных пород может быть проведено с эффективностью, близкой к показателям нитробензольного окисления. Процесс может быть осуществлен как в проточном, так и в статическом реакторе.

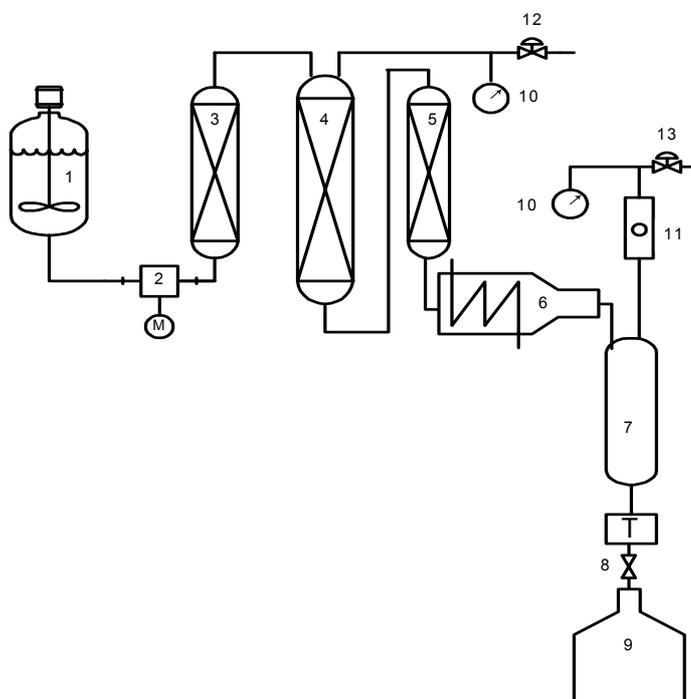


Рис. 1. Схема проточной установки для окисления лигносульфонатов и древесины: 1 – емкость для реакционной смеси; 2 – плунжерный насос НД-10/100; 3 – подогреватель жидкой фазы, 0,25 л; 4 – реактор, 1,0 л; 5 – реактор, 0,25 л; 6 – холодильник; 7 – сепаратор; 8 – магнитный клапан сброса; 9 – сборник проб реакционной массы; 10 – манометры; 11 – ротаметр; 12 – вентиль подачи воздуха или кислорода в установку; 13 – вентиль, регулирующий поток газа на выходе из установки

Таблица 4. Окисление древесины осины воздухом в различных условиях (170° С, скорость потока воздуха 95 ± 5 л/ч, рабочее давление 2,5 МПа)

Катализатор	Скорость потока жидкой фазы, л/ч	Выход альдегидов			
		% от массы лигнина		г/л раствора	
		СА	В	СА	В
Стружка из нержавеющей стали в обоих реакторах	$1,6 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,2$	$0,50 \pm 0,04$
Гидроксид меди	$1,42 \pm 0,15$	$9,4 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,2$	$1,89 \pm 0,07$	$0,74 \pm 0,03$
Медная стружка в обоих реакторах	$1,4 \pm 0,2$	$26,4 \pm 4,5$	$9,0 \pm 0,9$	$5,29 \pm 0,87$	$1,80 \pm 0,38$

Каталитическое окисление пшеничной соломы

Определенный интерес представляет переработка в ароматические альдегиды других отходов растительного происхождения [56–64], в частности пшеничной соломы. Солома как сырье для получения ванилина и сиреневого альдегида имеет определенные особенности по сравнению с древесиной [3, 65–70]. Это относительно низкое содержание целлюлозы, лигнина и, соответственно, повышенные концентрации гемицеллюлоз, золы и воска в сырье. Так, по данным [65], пшеничная солома содержит 32% целлюлозы, 18% лигнина, 23% пентозанов, 14% гексозных гемицеллюлоз, 5,9% растворимых в смеси спирта и бензола, и 8,2% золы. Особенностью соломы является также высокое содержание двуокиси кремния в золе [65]. По данным Королькова [67] пшеничная солома содержит 5,9–8,6% золы. Солома ржи имеет аналогичный состав [68]: лигнин – 24,5%, зола – 3,8%, экстрагируемые – 2,8%.

Процессы делигнификации соломы применяют как для получения целлюлозы [65, 69], так и для ее переработки в грубые корма и растворы углеводов и лигнина [70]. Окисление лигнинов травянистых растений по сравнению с древесным сырьем дает наиболее сложную для разделения смесь трех альдегидов – сиреневого, ванилина и *n*-гидроксибензальдегида [3]. На качественном уровне образование такой смеси зарегистрировано при нитробензольном окислении лигнинов подсолнечной и гречневой лузги, кукурузной кочерыжки [60]. Количественные данные представлены в [59, 60]. При нитробензольном окислении тростника (камыш) определено соотношение сиреневый альдегид : ванилин : *n*-гидроксибензальдегид = 1 : 9 : 14,5 [61]. Окисление сахарного тростника дает 24% альдегидов в расчете на лигнин. Их соотношение – сиреневый альдегид : ванилин : пара-гидроксибензальдегид = 2 : 1 : 1 [62]. Окисление лигнина сфагнового мха дает 3% альдегидов в расчете на лигнин с соотношением ванилин : *n*-гидроксибензальдегид = 4 : 11 [63, 64]. Таким образом, лигнины травянистых растений дают относительно небольшие выходы альдегидов в расчете на лигнин (3–24%) по сравнению с древесными субстратами, где выходы альдегидов могут достигать 40% и более [32].

Показана возможность комплексной переработки пшеничной соломы: после делигнификации из лигнинсодержащего щелока получают ароматические альдегиды, а из целлюлозы – левулиновую кислоту. Процесс состоит из следующих стадий [71]:

- щелочная делигнификация соломы и ее разделение на целлюлозу и щелочной лигнин;
- гидролиз целлюлозы и выделение левулиновой кислоты;
- окисление полученного лигнина в ванилин, сиреневый альдегид и *para*-гидроксибензальдегид;
- выделение, разделение и очистка ароматических альдегидов;
- обезвреживание отработанного щелока методом жидкофазного окисления.

Щелочная делигнификация пшеничной соломы дает 47 вес. % целлюлозы с содержанием лигнина около 11%. В раствор переходит 71–84 % лигнина от исходного количества, и его окисление в ванилин, сиреневый альдегид и *n*-гидроксибензальдегид дает до 6,5 г/л ароматических альдегидов (табл. 5 [71]).

Максимальные выходы альдегидов (13 вес. % в расчете на загруженный лигнин и около 2,0% на исходную солому) достигнуты при концентрации лигнина в растворе 5% и загрузке сульфата меди 3,4 г/л. Процентный состав полученной смеси альдегидов: сиреневый альдегид – 37%, ванилин – 51%, *n*-гидроксибензальдегид – 12%.

Таблица 5. Результаты окисления щелока в альдегиды кислородом, рабочее давление 0,9 МПа

№ п.п.	Концентрация щелока в растворе, г/л	[CuSO ₄] г/л	[Na ₂ SO ₄] вес. %	Т °С	Выход альдегидов, г/л		
					сиреневый альдегид (мин) ^а	ванилин (мин) ^а	<i>n</i> -гидроксибензальдегид, (мин) ^а
1	105	4,2	10	160	0,2 (25)	0,3 (25)	
2	105	4,2	15	160	0,47 (20)	0,37 (25)	
3	50	3,4	15	170	2,4 (50)	3,3 (50)	0,8
4	50	6,8	15	170	2,6 (50)	1,54 (35)	0,68
5	34	2,4	20	160	1,74 (35)	1,0 (10)	
6	17	1,3	20	165	0,6 (10)	0,8 (10)	

а) в скобках указано время достижения максимальной концентрации альдегида, мин.

При повышении концентрации щелока, полученного из соломы, до 100 г/л лигнина в рабочем растворе процесс окисления практически не идет: суммарные выходы альдегидов не превышают 1 г/л, а кислород реакционной массой почти не поглощается. Ранее подобные результаты отмечались при окислении сосновой гнили [31]. Возможно, эти эффекты связаны с диффузионным характером процесса и резким увеличением вязкости реакционной массы на начальных ступенях окисления концентрированных растворов.

Каталитическое окисление древесины, пораженной бурой гнилью

Окисление сосновой древесины, глубоко пораженной грибами бурой гнили в естественных условиях, кислородом в щелочной среде имеет не только теоретический, но и практический интерес. Во-первых, аналогичный субстрат – лигнин ферментативного гидролиза древесины – является отходом перспективного метода переработки древесины [72], во-вторых, количество гниющей древесины достаточно велико. И, наконец, лигнины ферментативной конверсии древесины достаточно близки по структуре к нативным [73] и, следовательно, могут дать высокие выходы ванилина и сиреневого альдегида в процессе окисления. Нитробензольное окисление еловой древесины, пораженной бурой гнилью, описано в [28], а окисление аналогичных субстратов кислородом в изучено в [31].

Кинетические кривые накопления альдегидов и поглощения кислорода в процессе окисления субстрата представлены на рисунке 2. Кривая накопления альдегидов имеет плечо и максимум. Такой вид кривой можно объяснить наличием двух форм лигнина, обладающих различной активностью в процессе окисления. Наличие плеча, очевидно, связано с расходом «быстрого» лигнина, после чего кинетически проявляется «медленный» лигнин. Кинетическая неоднородность лигнина отмечается многими авторами [20, 74–77]. Для описания этого явления в настоящее время часто используется аппарат полихронной кинетики [75–78]. Недавно показана возможность объяснения наблюдаемых бимодальных кривых активности лигнина особенностями структуры сшитого полимера, вследствие которых бимодальное распределение осколков расщепления лигнина проявляется при разрушении вполне однородной сетки [74]. Полученные результаты показывают, что бимодальные функции распределения лигнина по кинетическим параметрам описывают экспериментальные данные более адекватно, чем мономодальные. Бимодальность распределения лигнина по кинетическим параметрам проявляется в процессах получения ванилина в виде плеча и максимума кривой его накопления (рис. 2).

Время появления плато и максимума на кинетической кривой возрастает с увеличением количества сосновой гнили (табл. 6). Вероятно, это связано с диффузионными ограничениями скорости окисления. Расход кислорода при окислении сосновой гнили составляет 22–50 мас. % в расчете на субстрат [31].

Зависимость выхода ванилина от загрузки медного катализатора имеет максимум (табл. 6) при загрузке 4 г/л гидроксида меди. В присутствии Cu(OH)₂ выход ванилина возрастает вдвое (с 9 до 20 мас. %) по сравнению с некаталитическим процессом.

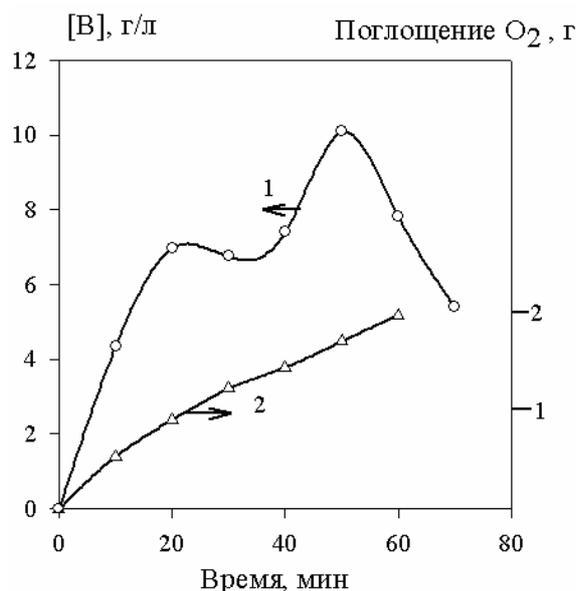


Рис. 2. Зависимость концентрации ванилина (1) и объема поглощенного кислорода (2) от времени в процессе каталитического окисления сосновой гнили (160°C , $0,9\text{ МПа}$, окислитель – кислород, $[\text{NaOH}]$ – 20%, катализатор – $\text{Cu}(\text{OH})_2$)

Таблица 6. Влияние условий окисления сосновой гнили на образование ванилина (160°C , $0,9\text{ МПа}$, окислитель – кислород, $[\text{NaOH}]$ – 20 %, катализатор – $\text{Cu}(\text{OH})_2$) [31]

Концентрация субстрата, г/л	Концентрация катализатора, г/л	Время выхода на плато, мин	Параметры максимума			
			Время достижения максимума, мин	Максимальная концентрация ванилина, г/л	Поглощение O_2 , г/г субстрата	Выход ванилина на лигнин, мас. %
91	–	10	30	5,3	0,34	8,8
91	3,8	10	20	11,8	0,22	19,8
91	1,9	10	35	6,6	0,45	11,4
91	5,7	10	30	6,3	0,53	11,0
118	3,9	15	50	8,8	0,65	11,5
143	3,6	20	65	10,3	0,39	10,8
167	3,7	30	>60*	14,9	0,44	13,0

* Максимум не достигнут.

Таблица 7. Влияние природы субстрата на выход ванилина и сиреневого альдегида в процессе окисления лигнинов ($0,9\text{ МПа}$, 160°C , окислитель – кислород) [31]

Субстрат	Концентрация субстрата, г/л	Катализатор, г/л	Параметры максимума	
			Ванилин, г/л	Выход альдегидов, в % на лигнин *
Сосна	70	–	2,5	12,8
Сосна	70	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, 4, 1	4,5	23,1
Осина	91	0,25 АХ**	1,3	21,0
Осина	91	–	0,95	12,5
Бурая гниль березы	70	–	2,3	14,9
Щелок Сясьского ЦБК	173	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, 6, 2	16,2	14,4
Щелок Светогорского ЦБК	173	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, 9, 1	10,5	9,3
Щелок Светогорского ЦБК	260	–	5,8	3,4

* Для лиственных субстратов даны суммарные выходы ванилина и сиреневого альдегида.

** Катализатор – антрахинон.

Сравнение продуктов окисления лигнина сосновой гнили с результатами окисления других субстратов показывает, что выходы ванилина при каталитическом окислении неповрежденной и сгнившей сосновой древесины различаются незначительно – на 15–20 относительных процентов (табл. 6, 7). Близость этих величин показывает, что нативный лигнин древесины и лигнин бурой гнили близки по строению и одинаково эффективны для получения ванилина.

Окисление березовой бурой гнили кислородом дает сиреневый альдегид в качестве основного продукта (отношение ванилин : сиреневый альдегид = 1 : 3). Такой же состав продуктов получен при нитробензольном окислении березовой древесины [23].

Каталитическое окисление лигносульфонатов

Около 30% производимой в России целлюлозы вырабатывается сульфитным методом, а проблема утилизации основного отхода этого производства – лигносульфонатов – не имеет исчерпывающего решения.

Первое сообщение о возможности получения ванилина из лигносульфонатов было сделано неизвестным автором в Германии в 1875 г. Четверть века спустя, в 1903 г., Графе показал, что при нагревании сульфитного щелока в водно-щелочной среде при 180° С образуется ванилин. Систематические исследования процесса получения ванилина щелочным гидролизом лигносульфонатов проведены Кюршнером в 1927–1928 гг. [34].

Производство ванилина щелочным гидролизом лигносульфонатов было реализовано компаниями «Salvo Chemical Corporation» и «Marathon Mills Company» в 1936 году. Год спустя аналогичное производство запустила компания Howard-Smith Chemicals. Выходы ванилина достигали 3–6% в расчете на лигнин [1].

В 1940–1943 гг. Фрейденберг и Лаутч показали, что применение окислителей (нитробензол, кислород, кислород в присутствии катализаторов) позволяет увеличить выход ванилина в расчете на лигносульфонаты до 10–20 вес. %. На основе этих исследований в 1945 г. компания «Salvo Chemical Corporation», а за ней и другие производители, модернизировали свои технологии и реализовали процессы окисления сульфитных щелоков воздухом или кислородом [1, 33]. Вплоть до 70-х гг. технология производства ванилина из лигносульфонатов доминировала в промышленности: по этой технологии фирмы Северной Америки выпускали 2500 из 3500 т в год мирового производства ванилина. В 70–90 гг. произошла смена доминирующей технологии, и в настоящее время фирма «Rhone Poulenc» производит основную долю ванилина глиоксальным методом [79]. Во второй половине 90-х гг. в Китае фирмой «Shijiazhuang Chemicals» запущено производство ванилина и этилванилина по 600 т в год.

В России опытное производство ванилина из лигносульфонатов мощностью 25 т в год было запущено на Сясьском ЦБК (Ленинградская обл.) в период с 1952 по 1956 г. Однако эта технология имела ряд существенных недостатков [4, 24]:

- низкая скорость окисления лигносульфонатов (рабочий цикл реактора – более суток)
- малая селективность процесса (около 3% ванилина в расчете на лигносульфонаты);
- малоэффективный и экологически неприемлемый процесс экстракции ванилина из реакционной массы высокотоксичным бензолом;
- длительный периодический процесс вакуумной перегонки ванилина в течение 30 ч.

С 1956 г. технология Сясьского ЦБК практически не совершенствовалась, морально и физически устарела, а поэтому не масштабировалась и не тиражировалась. В 1994 г. цех ванилина на этом комбинате был закрыт. Потребность страны в ванилине в 60-х гг. оценивали в 1000 т в год при объеме производства около 100 т [24].

Основная масса работ по окислению лигносульфонатов проводилась в статических реакторах и описана в обзорной и оригинальной литературе [3, 4, 24, 48]. Значительный интерес представляет реализация этого процесса в проточной установке и сопоставление его эффективности с нитробензольным окислением, а также с окислением в статических условиях [31, 32, 47, 48]. С этой целью изучено окисление щелоков Красноярского и Сясьского ЦБК молекулярным кислородом в статическом качающемся реакторе и в проточной установке. Было изучено влияние характера катализатора, pH, концентрационных параметров, температуры, интенсивности перемешивания, скоростей потоков газов и жидкостей, а также рабочего

давления на выход ванилина и скорость поглощения кислорода в процессе окисления лигносульфонатов [32, 47, 48, 80].

Добавки гидроокиси меди в качестве катализатора при 160° С в статических условиях увеличивают выход ванилина в два раза по сравнению с некаталитическим процессом, но скорость поглощения кислорода практически не зависит от концентрации катализатора. При температуре 110° С наблюдалась обратная картина: катализаторы (гидроокись меди и/или серебра) увеличивают скорость поглощения кислорода в пять раз и не меняют выходы ванилина. Селективность образования ванилина увеличивается с ростом температуры и достигает максимальных значений при 160° С [22, 23, 48]. Наблюдаемые эффекты обусловлены в основном двумя факторами: с увеличением температуры процесс переходит из кинетической области в диффузионную и увеличивается доля маршрутов селективного окисления в ароматические альдегиды [32, 53].

Уменьшение рН с 11 до 10 приводит к подавлению процесса образования ванилина, но не влияет на скорость поглощения кислорода при 160° С. Известно, что скорость окисления лигнинов падает при снижении рН. Этот факт наблюдается при рН более низких, чем 10–11: поглощение кислорода прекращается в области рН 9–9,5. Окисление кислородом 4-гидроксистильбенов, модельных соединений лигнинов, также прекращается при рН 9 [81]. Прекращение окисления модельных фенолов и лигносульфонатов при одном и том же рН указывает на то, что окисляются фенолят-ионы и их протонирование подавляет окисление. Таким образом, уменьшение выхода ванилина в области рН ниже 10,8–10,5, но больше 9,5, обусловлено протонированием интермедиатов, а не субстратов процесса [40].

Наибольший выход альдегидов получен при каталитическом окислении кислородом щелока Сясьского ЦБК в течение 20 мин при рабочем давлении 0,9 МПа и составил 14,7 вес. % в расчете на лигнин, а нитробензольное окисление дает 17 вес. % в расчете на лигнин в течение трех часов (табл. 1, 2). Применение медных катализаторов вдвое увеличивает выход ванилина при окислении щелоков Сясьского ЦБК в статическом реакторе [31, 47, 48].

В проточной установке селективность и производительность окисления лигносульфонатов в ванилин определяются характером катализатора, скоростями потоков жидкости и газа, а также рабочим давлением (рис. 3–5).

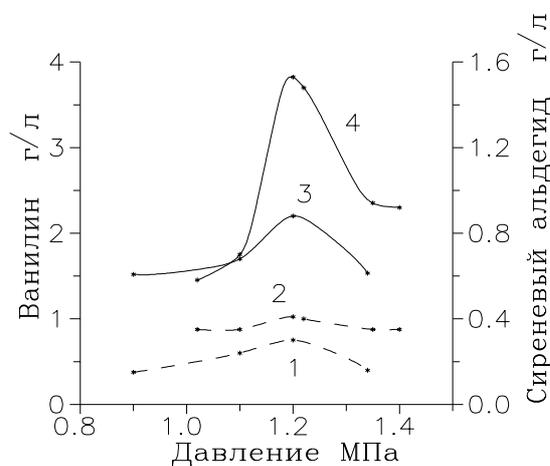


Рис. 3. Влияние рабочего давления на процесс окисления щелока КрасЦБК кислородом без катализатора (кривые 1,3) и в присутствии медного катализатора (кривые 2, 4); ванилин – сплошные кривые, сиреневый альдегид – пунктирные кривые. Условия процесса: 170° С, 150 г/л NaOH, 200 г/л сухих веществ щелока, поток жидкости – 1,8 л/ч, поток кислорода на выходе из реактора – 18 л/ч, поглощение кислорода – 20 л/ч, засыпка в реакторе – стружка из нержавеющей стали (1,3 кг), или медная проволока (3,7 кг)

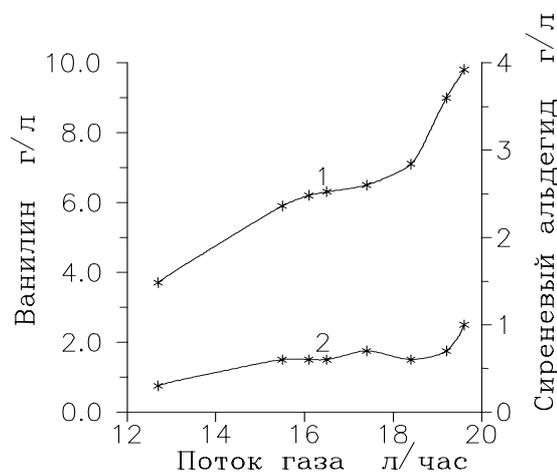


Рис. 4. Влияние скорости потока кислорода на эффективность окисления щелока Сясьского ЦБК (катализатор – медь, 3,7 кг; 210 г/л сухих веществ щелока, 150 г/л щелочи, 170° С, поток жидкости – 1,8 л/ч, рабочее давление – 0,9 МПа)

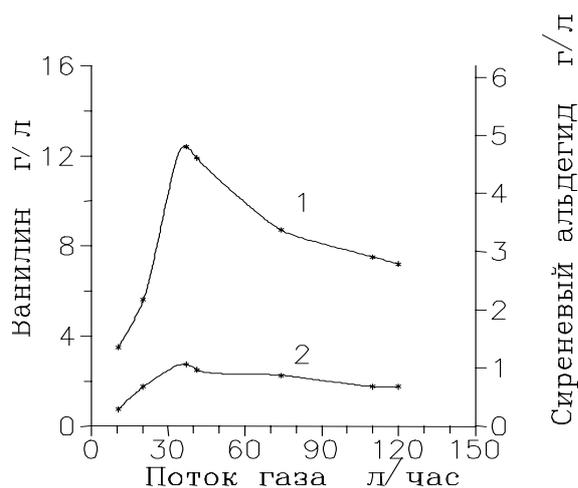


Рис. 5. Влияние скорости потока кислорода на эффективность окисления щелока Сясьского ЦБК с рабочим давлением 1,1 МПа (катализатор в 1 л реакторе – 4,1 кг медной проволоки, в 0,25 л реакторе – 0,6 кг проволоки из окиси меди; рабочее давление 1,1 МПа; другие условия – см. рис. 3)

Как и при окислении осиновой древесины, введение гидроксида меди в реакционную массу не изменяет селективность процесса окисления лигнина в связи с недостаточно интенсивным массообменом между жидкой фазой и поверхностью взвешенного катализатора в проточных условиях [32].

Щелок КрасЦБК дает относительно небольшие выходы ванилина и сиреневого альдегида. В некаталитическом процессе концентрация альдегидов достигает 2,5 г/л при рабочем давлении 1,2 МПа (рис. 3), что составляет 2,5% в расчете на лигнин [80]. Замена инертной засыпки на медный катализатор с площадью поверхности 0,58 м² в двух реакторах увеличивает выход ванилина до 3,1 г/л. Увеличение площади катализатора до 1,5 м² увеличивает выход альдегида до 3,8 г/л (рис. 3) и 3,8% в расчете на лигнин, соответственно [80].

При окислении щелока Сясьского ЦБК увеличение скорости потока кислорода с 10 до 40 л/ч повышает концентрацию ванилина в три раза (рис. 4), что, вероятно, обусловлено снижением толщины пленки жидкости на поверхности катализатора при возрастании скорости потока газа. При этом увеличивается вклад каталитического процесса и снижается доля низкоселективного некаталитического радикально-цепного окисления. Дальнейшее уменьшение толщины пленки жидкости может приводить к уменьшению времени контакта ниже оптимального, и этим можно объяснить экстремальный характер зависимости выхода от скорости потока (рис. 4, 5).

Выходы ванилина при окислении щелока Сясьского ЦБК возрастают с 7,7 до 9,9 г/л при увеличении площади поверхности катализатора с 0,58 до 1,5 м² (рис. 4). Каталитическое окисление лигнина осиновой древесины проводилось на катализаторе со значительно большей поверхностью, и в этом случае оно протекало с селективностью, близкой к таковой для нитробензольного процесса [32, 53, 80]. Однако использованная при окислении осины засыпка из окислов меди имела значительное гидродинамическое сопротивление. Хорошо известно, что в каталитических процессах газ – жидкость – твердое вследствие малых коэффициентов диффузии в жидкой фазе активна в основном внешняя поверхность зерна катализатора [82]. В результате необходимая площадь поверхности может быть достигнута практически только путем уменьшения размера зерна катализатора. Это приводит к увеличению гидродинамического сопротивления слоя, что ограничивает максимально возможную эффективность системы.

Таким образом, отношение селективности окисления для лигносульфонатов Сясьского ЦБК кислородом и нитробензолом в [80] доведено до 55–65% по сравнению с 25–30% на Сясьском ЦБК [4]. Максимальная концентрация ванилина в проточной установке (12 г/л) в полтора-два раза превышает этот параметр процесса на Сясьском ЦБК, а по производительности реактора проточная установка [80] на порядок эффективнее. Синтез сиреневого альдегида из лигносульфонатов Красноярского ЦБК, полученных из смеси лиственных и хвойных пород древесины, может быть осуществлен с весьма малыми выходами [80].

Экстракция ароматических альдегидов

В процессах получения ванилина окислением лигносульфонатов и другого сырья важнейшей стадией является его экстракционное извлечение из рабочих растворов, содержащих около 10 г/л целевого продукта и на порядок больше различных примесей. По этой причине процесс экстракции преследует достижение двух целей: концентрирование ванилина и отделение его от примесей. Известны два основных способа экстракции ванилина: бензолом или толуолом из кислых растворов и низшими алифатическими спиртами из щелочных [1]. Преимущество первого подхода, применявшегося на Сясьском ЦБК, заключается в относительно высоком коэффициенте распределения ванилина (6,3 для бензола [84]), а недостатки связаны с выпадением осадков лигнокислот при подкислении реакционной массы, что затрудняет расслоение фаз и понижает наблюдаемый коэффициент распределения. Достоинства последнего способа, наоборот, заключаются в отсутствии осадка лигнокислот и связанных с ним осложнений процесса экстракции, а недостаток состоит в малых значениях коэффициентов распределения ванилата натрия, не превышающих единицы [83].

Значительные усилия по замене бензола в процессе экстракции ванилина предпринимались в неопубликованных работах Камалдиной, выполненных во ВНИИГидролиз в 50–60-х гг., и их краткий обзор представлен в [53]. Были изучены и признаны неприемлемыми процессы экстракции ванилина диэтиловым эфиром, дихлорэтаном, четыреххлористым углеродом и толуолом. Отрабатывалась технология противоточной экстракции и выделения ванилина путем его реэкстракции из бензольного раствора бисульфитом натрия вместо стадии упаривания органической фазы [85]. Значительный объем работ был проведен для реализации процесса экстракции ванилата натрия из щелочных растворов реакционной массы пропиловыми и бутиловыми спиртами.

Проблема отделения примесей на стадии выделения ванилина, т.е. селективность экстракции, практически не обсуждается в литературе. Анализ отрывочных данных полуколичественного характера показывает, что для различных экстрагентов коэффициенты распределения ванилина и селективность его извлечения, т.е. концентрация ванилина в экстракте, могут быть антибатно связаны друг с другом. Так, экстракция гексаном (коэффициент распределения $k = 0,2$ [84]) позволяет получить кристаллический, т.е. достаточно чистый ванилин непосредственно из реакционной массы. Этот процесс рассматривался Камалдиной как возможный метод очистки ванилина [53]. Экстракция бензолом ($k = 6,3$) дает экстракт с содержанием ванилина 40–50% [24], а применение толуола ($k = 4,1$) позволяет повысить эту величину [1, 24]. Согласно данным Камалдиной экстракция дихлорэтаном ($k = 20,2$) дает экстракт с меньшим содержанием ванилина, чем при использовании бензола (35 и 41%, соответственно) [53]. Отмечалось, что выделять продукт из дихлорэтанового экстракта сложнее, чем из бензольного, так как образуется более темный ванилин. Хлороформ ($k = 26,5$) также дает экстракт с меньшим содержанием ванилина, чем бензол [4].

Таким образом, можно сделать вывод, что содержание ванилина в экстракте в результате экстракции смолы убывает в ряду гексан > толуол > бензол > дихлорэтан > хлороформ, соответствующем увеличению коэффициентов распределения, и среди индивидуальных растворителей экстрагент, сочетающий высокую селективность и эффективность экстракции, подобрать не удастся.

Систематически влияние природы экстрагента на селективность экстракции ванилина не исследовалось. В кратком сообщении [86] изучена зависимость коэффициентов распределения ванилина и смол, экстрагируемых из реакционной массы окисления лигносульфонатов, от состава двухкомпонентной органической фазы диэтиловый эфир – пентан. Полученные результаты показывают, что соэкстрагируемые примеси (смола) менее полярны, чем ванилин. Установлено, что оптимальная селективность экстракции ванилина смесью диэтиловый эфир – пентан достигается в области концентрации эфира 60–80% [86].

Рассмотренные данные показывают, что серьезные недостатки имеют процессы экстракции ванилина как из кислых, так и из щелочных сред, а использование экстрагентов с высокими коэффициентами распределения затрудняет дальнейшую очистку ванилина. Преодолеть всю совокупность этих проблем для создания эффективного процесса выделения ванилина, наверное, невозможно, а оптимальное решение может носить только компромиссный характер.

Для достижения такого компромисса предлагается, например, проводить экстракцию ванилина в области слабощелочных сред (pH 7–9) экстрагентами с коэффициентами распределения более 10 (сложные эфиры, спирты) [87]. Такой подход позволяет сократить количество осадков при подкислении и полностью

или частично решить проблему расслоения экстракционной системы [83]. Проблему отгонки высококипящих экстрагентов можно решить, применяя процессы реэкстракции ванилина водно-щелочными растворами [88] или растворами бисульфита натрия [85].

Окисление лигносульфонатов в ванилин в промышленности проводится в сильнощелочной среде [1, 4], однако вследствие повышения кислотности в процессе полученная реакционная масса может иметь рН около 9, вполне подходящий для экстракции рассмотренными методами [87, 88].

Разделение смеси альдегидов

Кристаллизация из водных растворов. Разделение смесей метоксилированных альдегидов и *para*-гидроксибензальдегида является серьезной проблемой. Кристаллизация из водных растворов – возможный способ их разделения. Температурные зависимости растворимости альдегидов в воде представлены на рисунке 6 [1, 89, 90]. Этим данным соответствуют теплоты растворения ванилина и сиреневого альдегида 21,8 и $33,3 \pm 0,6$ кДж/моль соответственно. Это означает, что максимальные различия их растворимости (до трех раз) наблюдаются при низких температурах. Однако низкие растворимости альдегидов и их относительно небольшие различия в этих условиях не позволяют эффективно разделять ванилин и сиреневый альдегид кристаллизацией из водных растворов.

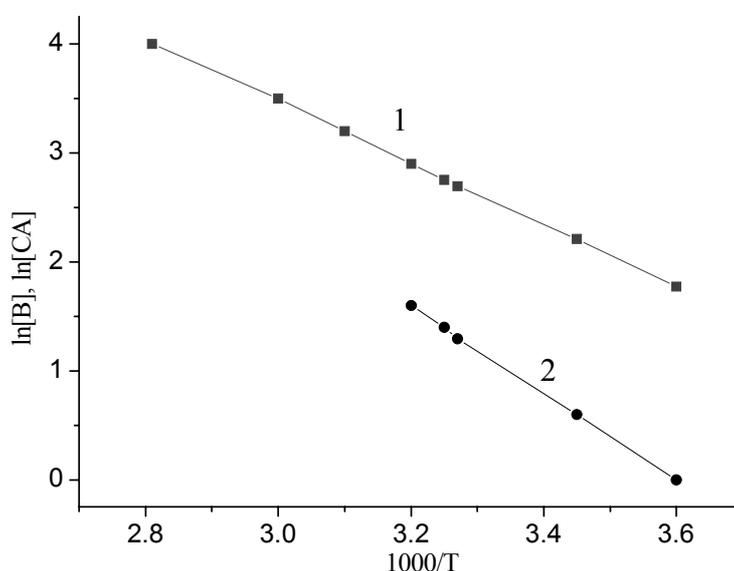


Рис. 6. Логарифмическая зависимость растворимости ванилина (1) и сиреневого альдегида (2) в воде от обратной температуры

Кристаллизация альдиминов. Достаточно эффективны способы разделения ванилина и сиреневого альдегида путем осаждения малорастворимых комплексов сиреневого альдегида с аммиаком из водно-метанольных [91] и водно-этанольных [92, 93] растворов. Этот процесс основан на большей склонности сиреневого альдегида образовывать альдимины [94]. Аналогичный процесс разделения можно с высокой эффективностью проводить и без применения токсичного метанола, используя воду в качестве растворителя [90, 95]. Разделение проводят, действуя раствором аммиака на взвесь ванилина и сиреневого альдегида в воде. На первом этапе протекает кислотно-основное взаимодействие фенолов и аммиака, приводящее к практически полному растворению ванилина и сиреневого альдегида в области рН 8. При дальнейшем повышении рН до 10 добавками аммиака выпадает осадок имина сиреневого альдегида. После отделения осадка сиреневый альдегид регенерируют подкислением до рН 3–4. Ванилин из маточного раствора также выделяют подкислением до рН 3–4. Остающаяся в маточных растворах смесь альдегидов может быть выделена экстракцией и возвращена в цикл разделения.

Кристаллизация фенолятов. Другой способ разделения альдегидов основан на малой растворимости сиреневого альдегида в концентрированных растворах щелочей. Известно, например, что 50% раствор NaOH может служить дифференцирующим растворителем для фенолов: так, *o*-крезол легко растворим в 50% NaOH, в то время как *m*- и *p*-крезолы трудно растворимы [96]. Щелочь, однако, не является

оптимальным реагентом для разделения, так как соответствующие реакции фенолов необратимы. Кроме того, вполне возможно протекание побочных реакций, например реакции Канниццаро [94].

Более привлекательным представляется использование растворов поташа для разделения ванилина, сиреневого альдегида и *n*-гидроксибензальдегида [90]. Его кислотно-основные взаимодействия с фенолами обратимы, а растворимость в воде также велика, и это позволяет реализовать способ разделения альдегидов без стехиометрических затрат реагентов:



Здесь HV – ванилин, KV – ванилат калия. В соответствии со схемой (10)–(12) ванилин может быть выделен из раствора ванилата калия подкислением углекислым газом, а раствор поташа можно регенерировать нагреванием раствора бикарбоната калия. Как будет показано ниже, соотношение констант кислотной диссоциации угольной кислоты, ванилина, сиреневого альдегида и *n*-гидроксибензальдегида вполне позволяет реализовать цикл (10)–(12).

Растворимость ванилина в водных растворах поташа сильно зависит от температуры и его концентрации: при 38° С растворимость ванилата падает в 15 раз при увеличении концентрации поташа с 300 до 500 г/л [90]. Растворимость сирингата калия намного ниже ванилата в аналогичных условиях. В области температур около 40° С и концентрации $K_2CO_3 = 300$ г/л различие растворимостей достигает 50 раз, причем растворимость ванилата имеет достаточно большое значение, порядка 100 г/л, что позволяет проводить разделение в относительно малых объемах растворителей (табл. 8). Столь значительные различия растворимости ванилата и сирингата калия позволяют осуществить их разделение в одну ступень кристаллизации.

Замкнутый цикл разделения ванилина и сиреневого альдегида. Несмотря на внешнюю простоту и эффективность разделения, возможная замкнутая схема процесса разделения с регенерацией поташа достаточно сложна (рис. 7). Смесь ванилина и сиреневого альдегида, получаемую со стадии предварительной очистки, растворяют в нагретом разбавленном растворе поташа, после чего раствор доводят до концентрации K_2CO_3 300 г/л. При охлаждении раствора до 40° С осажается сирингат калия, а при 10° С и ниже выпадает ванилат калия с примесью сирингата около 10%. Осадок сирингата калия растворяют в воде и осаждают сиреневый альдегид подкислением раствора углекислым газом. Аналогично выделяют ванилин с примесью сиреневого альдегида. Последний отделяют перекристаллизацией из воды или водно-спиртового раствора. Образующиеся растворы карбоната и бикарбоната калия объединяют и упаривают. Углекислый газ при этом удаляется с парами воды. Образуется раствор поташа и бикарбоната калия с рН, достаточным для его возвращения на стадию осаждения фенолятов. После концентрирования раствора поташа выпадающий осадок фенолятов и примесей направляется на стадию выделения альдегидов из реакционной массы.

Таблица 8. Растворимость ванилата и сирингата калия в растворе поташа 300 г/л [90]

Температура, °С	Растворимость ванилата, г/л	Растворимость сирингата, г/л	[В]/[СА]*
5,0	4,0	0,7	5,6
12,5	9,5	1,0	9,5
16,0	15,0	1,2	12,5
21,0	22,5	1,8	12,5
28,0	34,0	2,0	17,0
31,0	50,5	2,4	21,0
35,0	80,0	3,0	26,7
39,0	171,0	3,4	50,3

* Отношение концентраций ванилина и сиреневого альдегида в насыщенных растворах соответствующих фенолятов.

- константы кислотной диссоциации ванилина (рКа 7,4), сиреневого альдегида (рКа 7,34) [97] и угольной кислоты [98];
- данные по растворимости углекислого газа [99].

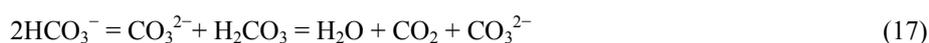
Для проведения расчетов примем следующие допущения:

- растворимость фенолятов не зависит от соотношения карбонат - бикарбонат в растворе;
- растворимость углекислого газа и кислотность угольной кислоты не зависят от концентрации солей;
- коэффициент Генри для равновесного давления CO_2 не зависит от его концентрации в растворе;
- температура выпаривания растворов карбонат - бикарбонат достигает 110°C [99].

Значение $[\text{HV}_{\text{aq}}]$ составляет для температуры $5\text{--}10^\circ\text{C}$ около $0,05 \text{ M}$ [1, 99]. В соответствии с уравнениями материального баланса равновесная концентрация бикарбонат-иона близка к исходной концентрации ванилина и имеет значение порядка 1 M . «Кажущаяся» константа диссоциации угольной кислоты имеет величину рКа $6,35$ [99]. Подставляя последнее значение и другие необходимые величины в (16), получаем $[\text{V}^-]/[\text{HV}_{\text{aq}}] = 2$, т.е. осаждение ванилина углекислым газом будет протекать до достижения суммарной концентрации ванилина и ванилата в растворе 20 г/л . Снижение температуры увеличивает эффективность осаждения. При 100°C растворимость CO_2 на порядок меньше, чем при нуле, поэтому при нагревании ванилин можно растворить в бикарбонате с вытеснением углекислого газа.

Осаждение сиреневого альдегида описывается уравнением, аналогичным (18). Так как константа его диссоциации и растворимость меньше, то осаждение этого альдегида углекислым газом можно провести до остаточной концентрации порядка $1\text{--}2 \text{ г/л}$.

Рассмотрим возможность регенерации поташа гидролизом бикарбоната калия:



$$\lg([\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]^2) = \text{pK}_1 - \text{pK}_2 - \lg[\text{CO}_2] \quad (18)$$

или при рКа $6,35$ и 110°C

$$\lg([\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]^2) = -3,8 - \lg[\text{CO}_2] = -1,6, \quad (19)$$

т.е. в равновесном состоянии при концентрации карбоната порядка 4 M (500 г/л) в виде карбонат-иона находится порядка 20% от аналитической концентрации. Этого вполне достаточно для растворения ароматических альдегидов. При упаривании раствора углекислый газ удаляется с потоком паров воды, и это приводит к еще большему накоплению карбонат-иона.

Таким образом, вследствие близости констант кислотной диссоциации угольной кислоты и перечисленных альдегидов, поташ оказывается весьма подходящим реагентом для их разделения. Кислотно-основные стадии этого процесса могут быть проведены в нужном направлении за счет простого изменения температуры растворов, и это подтверждено экспериментально в [53]. При исходном составе смеси ванилина и сиреневого альдегида, соответствующему окислению осиновой древесины, т.е. $3 : 1$, при температуре 39°C из раствора осаждается около 99% сиреневого альдегида. При дальнейшем понижении температуры раствора до 5°C осаждается 75 вес. \% чистого ванилина в расчете на исходную загрузку. Остающаяся в маточных растворах смесь альдегидов может быть возвращена в цикл разделения.

Разделение тройной смеси метоксилированных гидроксибенз-альдегидов. Разделение тройной смеси ванилина, сиреневого альдегида и *n*-гидроксибензальдегида, получаемой при окислении лигнинов травянистых растений, является еще более сложной проблемой, однако ее решение возможно путем дробной кристаллизации из растворов поташа [90]. Характер влияния температуры и концентрации поташа на растворимость *para*-гидроксибензальдегида представлены в таблице 9.

Сравнение растворимости ванилата калия и калиевой соли *n*-гидроксибензальдегида в растворах поташа с концентрацией $300\text{--}500 \text{ г/л}$ показывает, что их отношение достигает значений $1 : 50$ и более, что позволяет разделить эти соединения одноступенчатым осаждением из раствора. Таким образом, тройная смесь сиреневого альдегида, ванилина и *n*-гидроксибензальдегид, получаемая при окислении лигнинов травянистых растений, может быть успешно разделена последовательным осаждением соответствующих фенолятов из водных растворов поташа [90].

Таблица 9. Зависимость растворимости ванилина и *n*-гидроксибензальдегида в растворах поташа от температуры [90]

Температура, °С	Концентрация поташа, г/л	Растворимость альдегидов, г/л	
		ванилин	<i>n</i> -гидроксибензальдегид
6	320	< 5	114
12	400	< 5	114
20	320	9,6	171
22,5	500	1,9	114
28	400	< 10	171
36	500	3,2	171

Заключение

Проведенный обзор демонстрирует широкие возможности современных каталитических процессов переработки древесных отходов в ценные химические продукты: ванилин, сиреневый альдегид и левулиновую кислоту. В первую очередь следует отметить разработку современных непрерывных каталитических процессов получения ароматических альдегидов из лигносульфонатов и древесины, новых методов экстракции и разделения ванилина, сиреневого альдегида и пара-гидроксибензальдегида.

Показана возможность переработки различных лигнинсодержащих материалов (неповрежденной и глубоко пораженной грибами бурой гнили в естественных условиях сосновой древесины, соломы, осиновой древесины и березовой бурой гнили, лигносульфонатов некоторых российских ЦБК) в ароматические альдегиды. Полученные результаты показывают, что потенциальными источниками ароматических альдегидов могут служить такие нетрадиционные виды сырья, как солома и древесина, полностью или частично пораженная бурыми гнилями.

Применение медных катализаторов позволяет более чем вдвое увеличить выход ванилина при окислении щелоков Сясьского ЦБК, и это открывает определенные возможности усовершенствования существующей технологии. Установлено, что каталитическое окисление кислородом выгодно отличается от нитробензольного по следующим параметрам: скорость окисления в 5–10 раз выше; селективность каталитического окисления достигает 70–80% от нитробензольного, однако этот недостаток компенсируется безопасностью и доступностью кислорода.

Окисление щелока Сясьского ЦБК в непрерывном режиме дает до 10–12 г/л ванилина, что соответствует примерно 10 вес. % в расчете на загруженный лигнин. Эти величины практически вдвое превышают показатели по выходу и концентрации ванилина в некаталитическом процессе на Сясьском ЦБК. Достигнутая производительность проточного реактора по жидкой фазе на порядок превышает параметры технологии Сясьского ЦБК, где длительность рабочего цикла статического реактора составляет сутки. Окисление осиновой древесины в проточной установке дает до 35 вес. % ароматических альдегидов в расчете на лигнин.

Проблема разделения метоксилированных пара-гидроксибензальдегидов, несмотря на близость их строения и свойств, вполне эффективно решается путем осаждения малорастворимых комплексов сиреневого альдегида с аммиаком из водных растворов или благодаря значительному (до 50 раз и более) различию растворимости соответствующих фенолятов в водных растворах поташа. Процессы взаимодействия фенолов и карбонатов обратимы, и поэтому можно провести разделение с полной регенерацией используемых реагентов. Разработанные методы позволяют в одну ступень кристаллизации выделять сиреневый альдегид из его смеси с ванилином с выходом более 95% и чистотой более 98%.

Список литературы

1. Encyclopedia of Chemical Technology // 2nd Ed., ed. H.V. Mark. Interscience Publ., J.W. & Sons. N.-Y. London, 1972. V. 21. P. 180–196.
2. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М., 1972. 296 с.
3. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 189 с.
4. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 154 с.
5. Гоготов А.Ф. Анализ сырьевой базы для получения ароматических альдегидов // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 73–79.

6. Emsley J. Plant a tree for chemistry // *New Sci.* 1987. V. 116. №1581. P. 39–42.
7. Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. Лигнин – потенциальный источник ценных низкомолекулярных соединений // *Химия в интересах устойчивого развития.* 1994. Т. 2. Вып. 2–3. С. 597–604.
8. Лекарственные препараты зарубежных фирм в России: Справочник. М., 1993. 718 с.
9. Szallasi Arpad, Blumberg Peter M. Mechanisms and therapeutic potentials of vanilloids (capsaicin-like molecules) // *Adv. pharmacol. San-Diego.* 1993. V. 24. P. 123–155.
10. Першина Л.А., Ефанов М.В. Ванилин и его производные как потенциальное сырье для синтеза биологически активных соединений // *Химия растительного сырья.* 1997. № 2. С. 42.
11. MacRae W.D., Towers G.H.N. Biological activities of lignans // *Phytochemistry.* 1984. V. 23. №6. P. 1207–1220.
12. Ерофеев Ю.В., Афанасьева В.Л., Глушков Р.Г. Способы получения 3,4,5-триметоксибензальдегида // *Химико-фармацевтический журнал.* 1990. Вып. 7. С. 50–56.
13. Wozniak J.C., Dimmel D.R., Malcolm, E.W. The generation of quinones from lignin and lignin-related compounds // *Wood Chem. and Techn.* 1989. V. 9. №4. P. 491–511.
14. Dimmel D.R., Pan X.Q., Bozell J.J. Pulping catalyst from lignin: Progress and barriers to an economic synthesis // *The 8th Int. Symp. on Wood and pulping chemistry. Proceedings. Helsinki. Finland.* 1995. V. 3. P. 301–307.
15. Закис Г.Ф., Эриньш П.П., Калейне Д.А. Высокотемпературный автогидролиз древесины. 4. Выделение березового лигнина автогидролизом // *Химия древесины.* 1990. №4. С. 63–67.
16. Wu G., Heits M., Chornet E. Improved alkaline oxidation process for the production of aldehydes from steam-explosion lignin // *Ind. Ing. Chem. Res.* 1994. V. 33. P. 718–723.
17. Goel K. Chemicals from spent sulfite liquor. // *Can. Chem. News.* 1987. V. 39. №4. P. 9–11.
18. Wienhaus O. Probleme der chemischen Holzverwertung // *Holztechnologie.* 1971. Bd. 12. №1. S. 16–18.
19. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М., 1988. 512 с.
20. Лигнины. Структура, свойства и реакции / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг М., 1975.
21. Гоготов А.Ф., Маковская Т.И., Бабкин В.А. Влияние различных добавок на выход ароматических альдегидов при нитробензольном окислении осины // *Химия в интересах устойчивого развития.* 1996. Т. 4. Вып. 3. С. 187–192.
22. Pepper J.M., Casselman B.W., Karapally J.C. Lignin oxidation. Preferential use of cupric oxide // *Can. J. Chem.* 1967. V. 45. №23. P. 3009–3012.
23. Leopold B., Malmstrom I. L. Studies on lignin. IV. Investigation on nitrobenzene oxidation products of lignin from different woods by paper partition chromatography // *Acta Chem. Scand.* 1952. V. 6. №1. P. 49–54.
24. Камалдина О.Д., Массов Я.А. Получение ванилина из лигносульфонатов. М., 1959. 38 с.
25. Leopold B. Studies on lignin. III. Oxidation of wood from Norway spruce with nitrobenzene and alkali // *Acta Chem. Scand.* 1952. V. 6. P. 38–48.
26. Simpson W.G., Sondhimer E. Silicic acid column chromatography in the alkaline nitrobenzene oxidation of wood // *TAPPI.* 1960. V. 43. P. 1025–1026.
27. Московцев Н.Г., Стрельская С. А. Состав и свойства осадка, образующегося в процессе конверсии водных предгидролизатов древесины // *Химия древесины.* 1986. Вып. 1. С. 63–67.
28. Leopold B. Studies on lignin. Part VIII. Nitrobenzene oxidation and sulphonation of wood decayed by brown - rotting fungi // *Svensk Kem. Tidskr.* 1951. V. 63. P. 260–271.
29. Крейцберг З.Н. Окисление различными способами лигнина природного и выделенного // *Сб. тр. Ин-та лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР.* 1955. Вып. 8. С. 55–58.
30. Эпштейн Р.Б. Получение ванилина из древесины // *Сб. тр. Укр.НИИ пищевой промышленности.* 1959. Т. 2. С. 201–213.
31. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления в ванилин и сиреневый альдегид // *Известия Академии наук. Сер. хим.* 1995. Вып. 2. С. 375–379.
32. Тарабанько В.Е., Гульбис Г.Р., Иванченко Н.М., Коропачинская Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование процессов переработки древесины и лигносульфонатов в продукты тонкого органического синтеза // *Химия в интересах устойчивого развития.* 1996. Вып. 4. С. 405–417.
33. Браунс Д.А. Химия лигнина. М., 1964. 200 с.
34. Кюршнер К.О. Затруднениях при производстве ванилина из сульфитных щелоков // *Журнал прикладной химии.* 1955. Т. 28. Вып. 9. С. 957–968.
35. Mathias A.L., Rodrigues A.E. Production of vanillin by oxidation of pine kraft lignins with oxygen // *Holzforchung.* 1995. V. 49. №3. P. 273–278.
36. Villar J.C., Caperos A, Garcia Ochoa F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant // *Journal of wood chemistry and technology.* V. 35. №3. 2001. P. 245–255.
37. Villar J.C., Caperos A, Garcia Ochoa F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives. Nitrobenzene and copper oxide as oxidation // *Journal of wood chemistry and technology.* 1997. V. 17. №3. P. 259–285.
38. Чиркин Г.А., Тищенко Д.В. Восстановительно-окислительные реакции при щелочных варках древесины // *Журнал прикладной химии.* 1962. Т. 35. №1. С. 153–159.
39. Kleinert T.N. Влияние температуры на соотношение вкладов быстро- и медленнорастворимого лигнина // *TAPPI.* 1964. V. 49. №2. P. 53–57.

40. Taraban'ko V.E., Hendogina Yu.V., Petuhov D.V., Pervishina E.P. On the role of retroaldole reaction in the process of lignin oxidation into vanillin. Kinetics of the vanillylidene acetone cleavage in the alkaline media // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2000. V. 69. №2. P. 361–368.
41. Худяков И.В. Кинетика быстрых бимолекулярных реакций радикалов антиоксидантов // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. 1987. Т. 17. С. 116–188.
42. Чупка Э.И., Шадынская О.В., Гизетдинов Ф.М., Лужанская И.М. Активные формы кислорода при окислении лигнина // Химия древесины. 1988. №3. С. 67–75.
43. Дейнеко И.П. Изучение химизма окисления лигнина в условиях кислородно-содового способа делигнификации: Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1978. 171 с.
44. Renard J.J., Mackie D.M., Bolker H.I. Delignification of wood using pressurised oxygen. Pt. II. Kinetics of wood oxidation // Paperi ja Puu. 1975. V. 57. №11. P. 786–864.
45. Высоцкая Н.А. Химия радикалов HO и HO₂. // Успехи химии. 1973. Т. 48. №10. С. 1841–1853.
46. Гоготов А.Ф., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А. Новый вариант гомогенного катализа для селективного окисления лигнина в ароматические альдегиды // Химия растительного сырья. 2001. №4. С. 39–44.
47. Taraban'ko, V.E., Fomova N.A., Kuznetsov, B.N., Kudryashev A.V., Ivanchenko N.M. On the mechanism of vanillin formation in catalytic oxidation of lignin with oxygen // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 55. №1. P. 161–170.
48. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Селютин Г.Е., Безрукова Н.П., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н., Ильина И.И. Исследование кинетики и механизма образования ванилина в процессе каталитического окисления лигнинов // Химия растительного сырья. 1997. Вып. 2. С. 4–14.
49. Dardelet S., Froment P., Lacoste N., Robert A. Aldehyde syringique. Possibilites de production a partir de bois feuillus // Revue A.T.I.P. 1985. V. 39. №5. P. 267–274.
50. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Невкрьгова Т.А., Пен Р.З. Исследование кинетики процесса окисления осиновой древесины кислородом в щелочной среде // Химия растительного сырья. 1999. № 4. С. 53–57.
51. Пат. РФ № 2178405. Способ переработки древесины мелколиственных пород / Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н. БИ 2002. №2.
52. Тарабанько В.Е., Ильина И.И., Петухов Д.В., Первышина Е.П. О механизме окислительного расщепления углерод - углеродной связи лигнинов в щелочной среде // Химия растительного сырья. 1997. № 3. С. 51–58.
53. Тарабанько В.Е. Получение ароматических альдегидов и других продуктов каталитическими превращениями биомассы: Дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 1998.
54. Джалилов Х.Н. Проблемы сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности. М., 1964. 258 с.
55. Тарабанько В.Е., Глущенко О.Б., Крылова Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н., Кротова И.В. Влияние кислотности на кинетику кислородно-содовой делигнификации древесины // Химия древесины. 1989. Вып. 6. С. 24–26.
56. Abduazimov Kh.A., Smirnova L.S. Cotton plant lignins // Chem. Nat. Comp. (English Transl.). 1997. V. 33. №4. P. 357–381.
57. Hibino Takashi. Chemical properties of lignin from aralia cordata // Phitochemistry. 1994. V. 37. №2. P. 445–448.
58. Sun R, Lawther J. M. The effect of alkaline nitrobenzene oxidation on the yield and components of phenolic monomers in wheat straw lignin and compared to cupric (II) oxidation // Industrial and products. 1995. V. 4. №4. P. 241–254.
59. Xiao B. Chemical, structural and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicellulose and cellulose from maize stems, rye straw and rice straw // Polymer degradation and stability. 2001. №74. P. 307–319.
60. Лазаренко Н.И., Лебедь С.Б., Мельников К.А. Исследование лигнинов некоторых однолетних растительных материалов // Химия древесины. 1968. Вып. 1. С. 133–135.
61. Шорыгина Н.Н., Садыков Т.С. Исследование лигнинов *Phragmites communis trin.* // Химия природных соединений. 1965. №6. С. 424–427.
62. Немировский В.Д., Шаханова Р.К. Горбатовская Н.В. Кочубей Л.Н., Малых М.А., Костенко В.Г. Зависимость химического состава гидролизатов древесины от режимов гидролиза и исходного сырья // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1987. Вып. 3. С. 10–11.
63. Резников В.М., Сорокина Н.Ф. Лигнин сфагнового мха // Химия древесины. 1968. Вып. 1. С. 103–108.
64. Резников В.М., Михасева М.Ф. О филогении лигнина // Химия древесины. 1982. №6. С. 77–87.
65. Лендзел П., Морваи Ш. Химия и технология целлюлозного производства. М., 1978. 450 с.
66. Каменская А.Я. Производство целлюлозы и бумаги из недревесного сырья. М., 1966. 183 с.
67. Корольков И.И., Высоцкая И.Ф. Технологическая характеристика пшеничной соломы // Сб. тр. ВНИИ гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности. 1966. Т. 15. С. 43–52.
68. Писаненко Д.А. Химический состав различных фракций измельченной соломы и тростника // Сб. тр. Укр. НИИ целлюлозы и бумажной промышленности. 1966. Вып. 7. С. 55–59.
69. Медведев П.А., Марков И.Г. Непрерывная варка соломенной целлюлозы // Л.П. Жеребов: Сб. М., 1965. С. 55–61. РЖХ 12 С 299. 1966.
70. Авров О.Е., Мороз З.М. Использование соломы в сельском хозяйстве. Л., 1979. 52 с.
71. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. и др. Исследование процесса переработки пшеничной соломы в ароматические альдегиды и леволиновую кислоту // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 59–64.

72. Калунянц К.А., Шаненко Е.Ф., Зайцева Л.В. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов // Итоги науки и техники. Сер. химия и технология пищевых продуктов. М., 1988. Т.1. №3. 185 с.
73. Рипачек В. Биология дереворазрушающих грибов. М., 1967.
74. Пен В.Р., Пен Р.З., Тарабанько В.Е. Кинетика делигнификации древесины. 7. Моделирование деструкции лигнина методом Монте-Карло // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 107–113.
75. Вершаль В.В., Чупка Э.И., Ушаковский О.В., Михайлов А.И. Полихронная кинетика процессов делигнификации. 4. Процесс щелочной делигнификации древесины сосны с добавками антрахинона и сульфида натрия // Химия древесины. 1988. №6. С. 47–50.
76. Forss K. The heterogeneity and polyelectrolyte properties of dissolved lignin derivatives // VTT Symp. 1988. №88. P. 57–73.
77. Белькова Л.П., Громов В.С., Михайлов А.И. Полихронная кинетика процессов делигнификации древесины. 2. Диффузионная кинетика азотнокислотной делигнификации // Химия древесины. 1980. Вып. 6. С. 59–64.
78. Пен Р.З., Пен В.Р. Кинетика делигнификации древесины. Красноярск, 1998. 198 с.
79. Taran F., Renard P.Y., Bernard H., Moiskowski C. Antibody-catalyzed decarboxylative oxidation of vanillylmandelic acid // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. №14. P. 3332–3339.
80. Тарабанько В.Е., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н., Гульбис Г.Р. и др. Исследование процесса каталитического окисления лигносульфонатов в ванилин в проточной установке // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. №4. С. 620–624.
81. Wong D.V., Leary G., Arct G. The reaction of lignin model stilbenes with alkali & oxygen & its relevance to mechanical pulp bleaching // The 8th Int. Symp. Wood and Pulping Chem. Helsinki, Finland. 1995. V. 1. P. 209–216.
82. Иоффе И.И., Решетов В.А., Добротворский А.М. Гетерогенный катализ. Л., 1985. 224 с.
83. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Кудряшев А.В., Гульбис Г.Р. Экстракция ванилина из щелочных растворов // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. №4. С. 580–582.
84. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений, Справочник. Воронеж, 1992. 336 с.
85. Массов Я.А. Факторы, влияющие на бисульфитацию ванилина в процессе экстракции // Сб. тр. ВНИИГС. 1959. Т. VII. С. 157–162.
86. Тарабанько В.Е., Безрукова Н.П., Иванченко Н.М., Коропачинская Н.В., Челбина Ю.В. Исследование процесса экстракции ванилина смешанными органическими растворителями // Химия растительного сырья. 2002. №4. С. 15–18.
87. Патент РФ №2065434. Способ экстракции ванилина / Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Кудряшев А.В., Гульбис Г.Р., Кузнецов Б.Н. БИ 1996. №13.
88. Патент РФ №2177935. Способ выделения ванилина и сиреневого альдегида / Тарабанько В.Е., Хендогина Ю.В., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. БИ 2002. №1.
89. Пат. РФ №2072980. Способ разделения ванилина и сиреневого альдегида / Тарабанько В.Е., Гульбис Г.Р., Иванченко Н.М., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. БИ 1997. №4.
90. Тарабанько В.Е., Кудряшев А.В., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н. и др. Новые методы разделения ванилина и сиреневого альдегида // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 95–100.
91. US Pat. 3755456. МПК 07С 43/24. Aldehyde separation process. (Chem. Abstrs. 1970. V. 53. 11236a).
92. Creighton R.H.J., McCarthy J.L., Hibbert H.J. Aromatic aldehydes from spruce and maple wood // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. №1. P. 312.
93. Creighton R.H.J., McCarthy J.L., Hibbert H. Aromatic aldehydes from spruce and maple wood // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 1. P. 312.
94. Общая органическая химия. М., 1982. Т. 2. С. 465–471.
95. Пат. РФ №2059600. Способ разделения ванилина и сиреневого альдегида осаждением аммиачного комплекса / Тарабанько В.Е., Кудряшев А.В., Гульбис Г.Р., Кузнецов Б.Н. БИ 1996, №13. С. 174.
96. Дирикс А., Кубичка Р. Фенолы и основания из углей. М., 1958. С. 183–185.
97. Ragnar M., Lindgren C.T., Nilvebrant N.O. pKa-values of guaiacyl and syringyl phenols related to lignins // J. of wood chem. and technol. 2000. V. 20. №3. P. 277–305.
98. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций / Под ред. В.А. Пальма. М., 1975. Т. 1. 82 с.
99. Справочник химика. М., 1965. Т. 3. С. 85–98.

Поступило в редакцию 20 февраля 2003 г.