

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

*I. сообщение.*ОКИСЛЕНИЕ ОКИСЛАМИ И ГИДРАТАМИ
ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Л. А. ПЕРШИНА, В. П. ВАСИЛЬЕВА

(Представлена кафедрой органической химии)

Как известно, окисление является одним из наиболее распространенных методов выяснения строения органических соединений. В результате окислительного расщепления образуются обломки больших молекул, по которым иногда удается установить строение всей молекулы.

На примере окисления гидролизного лигнина до бензолполикарбоновых кислот и установления строения основного ядра гидролизного лигнина по результатам этого окисления показано [1, 2, 3, 4] применение окислительного процесса для решения теоретических вопросов. Но те же бензолполикарбоновые кислоты являются сильными ароматическими кислотами, из которых получают эфиры, применяемые в производстве клеев и пластмасс. При окислении получается и много других ценных продуктов.

Следовательно, процессы окисления лигнина изучаются с целью установления его строения и получения ценных продуктов.

Особенно перспективным следует считать окисление в присутствии катализаторов — переносчиков кислорода.

Катализаторы позволяют проводить окисление при более низкой температуре, т. е. в более мягких условиях, и таким образом уменьшают развитие процессов глубокого окисления.

Бензольное кольцо весьма устойчиво к окислителям, однако возможность разрушения его при окислении была установлена давно.

Введение заместителей 1-го рода в бензольное кольцо повышает склонность его к деструктивному окислению. Но в литературе имеются указания о высокой устойчивости фенолов к окислению кислородом воздуха. Длительное нагревание фенола, гидрохинона и пирогаллола в токе кислорода при $t = 150-180^\circ$ не сопровождается химическим взаимодействием этих соединений с кислородом [5].

Работы J. Pearl (а) по окислению модельных веществ лигнина показывают, что в щелочной среде, в присутствии CuO , HgO и др. окислов идет окисление боковой цепи с сохранением бензольного кольца, содержащего OH и OCH_3 [6].

Согласно имеющимся в литературе представлениям о строении лигнина [7] при его переработке можно получить до 60% ароматических соединений, это и является целью настоящей работы. Кроме того, результаты работы могут также несколько дополнить представления

о строении лигнина, а именно о количестве ароматических групп в лигнине и о характере их связи.

Мы проводили окисление сернокислотного лигнина Красноярского гидролизного завода в щелочной среде, в присутствии окислов и гидратов окислов металлов переменной валентности, при $t = 180^\circ$, в течение четырех часов.

Таблица 1

№ п. п.	Катализатор	Количество исходных веществ				Продукты реакции					
		катализатора, г	лигнина, г	NaOH, г	H ₂ O, мл	Растворимые в щелочи				Эфирорастворимые	
						Выход % от лигнина	% С	% Н	% ОСН ₃	% СООН	Выход % от лигнина
1	Без катализ.	—	3,0	0,99	30,0	62,0	58,9	5,0	7,0	1,0	5,8
2	Cu (ОН)	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
3	Cu (ОН) ₂	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
4	Cu ₂ O	0,105	"	"	"	76,6	58,3	5,3	10,8	3,6	"
5	CuO	0,055	"	"	"	67,7	—	—	—	—	4,7
6	V ₂ O ₄	0,12	"	"	"	52,7	—	—	—	—	4,7
7	V ₂ O ₅	0,1075	"	"	"	33,0	—	—	10,5	4,75	13,0
8	Cr (ОН) ₃	0,0607	"	"	"	65,6	68,6	5,8	8,4	0,9	4,8
9											
10	Cr ₂ O ₃	"	"	"	"	63,3	66,4	5,0	8,9	2,45	2,67
11	Ni (ОН) ₃	0,095	"	"	"	"	"	"	"	"	"
12	Ni ₂ O ₃	0,347	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Экспериментальная часть

Технический гидролизный лигнин Красноярского завода экстрагировался горячей водой в колбе с обратным холодильником в течение 3-х часов. На 10 г лигнина брали 500 мл воды. Затем лигнин экстрагировался горячей спирто-бензольной смесью (1:1) в течение 5 часов. После фильтрования и высушивания лигнин обрабатывался 72% H₂SO₄ и нагревался 1 час с водой. Полученный так называемый «чистый лигнин» содержал 64,67 % С; 6,0 % Н; 10,6 % ОСН₃; 0,5 % СООН; 5,8 % ОН; влажность — 8,7%.

В ампулы из молибденового стекла помещали навеску лигнина, щелочи, катализатора (0,0007 м). Гидромодуль 1:10. Ампулы выдерживались в течение 4-х часов во вращающемся автоклаве, при $t = 180^\circ$.

Реакционная смесь подвергалась следующей обработке: отфильтровывался осадок, не растворимый в щелочи, промывался теплой водой до нейтральной реакции; щелочной раствор подкислялся до кислой реакции по Конго-рот серной кислотой 1:5, для лучшей коагуляции выпавших лигниновых кислот (или осадок, растворимый в щелочи) кислый фильтрат вымораживали. Из осадка, не растворимого в щелочи, из лигниновых кислот и из кислого фильтрата экстрагировались диэтиловым эфиром 10—15 раз продукты окисления.

Количества исходных веществ, продуктов реакции и их анализ приведены в табл. 1.

Лигниновые кислоты разделялись на растворимые в эфире и нерастворимые (табл. 2).

Методом бумажной хроматографии с 2,4-динитрофенил-гидразином в продуктах, растворимых в эфире, обнаружен ванилин.

Таблица 2

№ синте-за п. п.	Растворимые в эфире		Нерастворимые в эфире				
	Выход в % от растворимых в щелочи	Хроматография на бумаге	Выход в % от растворимых в щелочи	% С	% Н	% OCH ₃	% COOH
1	4,2	Следы ванилина	95,8	—	—	12,87	0,46
2							
3							
4	6,0	Ванилин не обнаружен	94,0	63,3	5,6	11,8	3,4
5	3,7		96,3				
6	0,7		99,3				
7	11,2	Обнаружен ванилин	88,8	—	—	10,6	4,7
8	2,8		97,2	—	—	24,0	0,29
9							
10							
11	0		100,0	—	—	—	—
12							

Выводы

1. Гидраты окислов и окислы металлов с низшей валентностью повышают выход лигниновых кислот. При этом идет процесс щелочной активации с незначительным отщеплением OCH₃, в количестве 1,5—2%, увеличением карбоксильных групп на 3—4%. Эти добавки понижают выход эфирорастворимых веществ.

2. Окислы металлов с высшей валентностью являются источниками кислорода. Процесс окисления идет интенсивно и глубоко.

Выход лигниновых кислот мал, и в них содержится большое количество карбоксильных групп.

Количество эфирорастворимых возрастает, особенно в присутствии пятиоксида ванадия (13%).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Чудаков, С. И. Сухановский, М. П. Акимова. О бензоидной структуре гидролизного лигнина, ЖПХ, т. XXXI, в. 3, 1959.
2. М. И. Чудаков. О вторичной ароматической многоядерной структуре лигнина, Док. АН СССР, т. 137, 6, 1961.
3. М. И. Чудаков, А. П. Краснова. Получение бензолполикарбоновых кислот из гидролизного лигнина окислением HNO₃, ЖПХ, т. 34, в. 12, 1961.
4. М. И. Чудаков, А. П. Краснова. Получение бензолполикарбоновых из гидролизного лигнина окислением щелочным, ЖПХ, т. 34, в. 12, 1961.
5. С. Р. Рафиков. О механизме процессов самоокисления и самовозгорания углей, Изв. АН Казахской ССР, в. 9, 1956.
6. I. A. Pearl and Donald L. Beyer, Studies of lignin and related products IX. I. Am. Chem. Soc. 76, 2224, 1954.
7. Д. В. Тищенко. Озонирование лигнина, ЖПХ, № 3, 1959.