

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

IV сообщение. Окисление гидролизного лигнина хлопковой шелухи

Л. А. ПЕРШИНА, И. И. КЛОЧАН, В. П. ШВАЧЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Лигнин шелухи семян хлопчатника резко отличается по своему составу от лигнинов древесины. В нем содержится значительно меньше метоксильных групп, следовательно, и содержание обычных для древесных лигнинов ароматических элементов меньше. В состав лигнина шелухи семян хлопчатника входят элементы, содержащие ароматические ядра сиреневой и гваяциловой структуры, так как в продуктах окисления нитробензолом обнаружены ванилин и сиреневый альдегид [1].

Ранее [3, 4] нами было проведено окисление гидролизного лигнина древесных пород в щелочной среде в присутствии пятиокиси ванадия.

Предметом данной работы являлось изучение окисления гидролизного лигнина хлопковой шелухи, влияние на выход эфирорастворимых веществ количества пятиокиси ванадия, температуры предварительного метилирования лигнина.

Экспериментальная часть

Технический гидролизный лигнин Андижанского завода экстрагировался сначала горячей водой в течение трех часов, затем эфиробензольной смесью в течение пяти часов.

Данные анализа:

1. Влажность	5,5%
2. Зольность	2,4%
3. Содержание лигнина	84,5%
4. Углерода	61,4%
5. Водорода	4,9%
6. Метоксильных групп	3,35%
7. Гидроксильных групп	7,2%
8. Карбоксильных групп	3,1%

Из гидролизного лигнина хлопковой шелухи получали метилированный лигнин. К 5 г гидролизного лигнина приливали порциями 100 мл 10%-ного едкого натра и 30 г диметилсульфата. Реакционную смесь нагревали на водяной бане (температура бани 60°C) в течение 10 часов. Затем лигнин отфильтровывали, промывали слабым раствором щелочи и несколько раз водой.

Метилированный гидролизный лигнин содержит 5,7% гидроксильных групп, 14,9% метоксильных групп.

Пятиокись ванадия получали из NH_4VO_3 марки «чда» [2].

Окисление проводилось в ампулах из нержавеющей стали $1 \times 18\text{H9T}$ диаметром 20 мм и высотой 160 мм.

Навески лигнина, щелочи, пятиокиси ванадия и вода загружались в ампулы, которые помещались во вращающийся автоклав.

Окисление гидролизного лигнина хлопковой шелухи проводилось в присутствии различных количеств пятиокиси ванадия, щелочи, при разных температурах в течение 4 часов. Гидромодуль 1:10. Окисление метилированного гидролизного лигнина хлопковой шелухи проводилось при 260°C в течение 4 часов в присутствии 33% едкого натра от навески лигнина и различных количеств пятиокиси ванадия.

Обработка реакционной массы проводилась по методу, описанному нами в сообщениях I, II [3, 4].

Количества исходных реагентов, условия и выход продуктов реакции приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Окисление гидролизного лигнина

№ п. п.	Кол-ва исходных реагентов			Тем- пера- тура, °C	Продукты реакций				
	лиг- нин, г	NaOH, г	V ₂ O ₅ , г		раство- римые в щелочи	растворимые в эфире			
						выход, % от лигнина	из I осад. в % от лигнина	из II осад. в % от лигнина	из фильтрата в % от лигнина
1	2,0	0,66	0,1	150	1,03	0	0	1,6	1,6
2	2,0	0,66	0,1	180	58,1	0	1,3	3,44	4,74
3	2,0	0,66	0,1	220	53,6	0	4,3	4,96	0,26
4	2,0	0,66	0,1	260	23,3	0	10,0	24,3	34,3
5	2,0	0,66	1,0	260	21,5	0	8,5	18,5	27,0
6	2,0	0,66	1,0	260	2,0	0	4,0	29,0	33,0
7	2,0	1,04	0,1	260	2,0	5,0	13,5	15,0	33,5
8	2,0	1,4	1,0	260	1,0	10,0	5,0	16,0	31,0

Таблица 2

Окисление метилированного гидролизного лигнина

№ п. п.	Кол-во V_2O_5 в % от лигнина	Продукты реакции				
		растворимые в щелочи	растворимые в эфире			Всего
		выход в % от лигнина	из I осадка в % от лигнина	из II осадка в % от лигнина	из фильтрата в % от лиг- нина	
1	0	19,2	2,7	10,33	11,0	24,03
2	5,0	8,03	6,0	23,2	21,0	50,2
3	6,25	8,05	0,0	19,79	30,6	50,15

Наибольший выход эфирорастворимых (34,3%) получался при окислении гидролизного лигнина хлопковой шелухи в следующих условиях: температура 260°C, время 4 часа, 33% едкого натра от навески лигнина, 5% пятиокиси ванадия, гидромодуль 1:10. Метилированный диметилсульфатом гидролизный лигнин в этих условиях окисляется с получением 50,2% эфирорастворимых.

Растворимые в эфире вещества разделялись на альдегидную, кислую и фенольную фракции, выходы которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ п. п	Лигнин	Альдегидная фракция, % от лигнина	Кислая фракция, % от лигнина	Фенольная фракция, % лигнина
1	Гидролизный лигнин хлопковой шелухи	2,37	14,3	9,5
2	Метилированный гидролизный лигнин хлопковой шелухи	1,02	7,17	24,8

Методами бумажной и тонкослойной хроматографии в кислой фракции, полученной при окислении гидролизного лигнина, обнаружены ванилиновая и протокатеховая кислоты, при окислении метилированного лигнина — ванилиновая кислота; в фенольной — в первом случае обнаружены пирокатехин и гваякол, во втором — гваякол.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина. Исследование лигнина шелухи семян хлопчатника, ЖОХ, вып. 1, 1958.
2. Ю. В. Карякин, И. И. Анилов. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1953.
3. Л. А. Першина, В. П. Васильева. Окисление гидролизного лигнина. I сообщение, Изв. ТПИ, т. 136, 1965.
4. Л. А. Першина, В. Н. Кукунина, В. П. Васильева. Окисление гидролизного лигнина. II. Сообщение, Изв. ТПИ, т. 136, 1965.