

УДК 54-16, 67.08

Исследование термического разложения образцов лигнина, выделенных из древесины осины различными методами

**В.И. Шарыпов^{а*}, Л.И. Гришечко^а, Л.С. Тарасова^б,
С.В. Барышников^а, А. Селзард^в, Б.Н. Кузнецов^{а,г}**
^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660049, Красноярск, ул. К Маркса, 42*
^б *Красноярский научный центр СО РАН
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50*
^в *Институт Жана Ламура
Франция 7198, 27 rue du Merle Blanc*
^г *Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, Свободный, 79¹*

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

Изучены процессы термического разложения лигнинов, выделенных из древесины осины различными способами, методом тандемной термогравиметрии и их термического растворения в этаноле и изопропаноле.

В процессе термического разложения образцов лигнина регистрируются два максимума скорости разложения: в области 250–311 °С и 364–407 °С. С учетом состава выделяющихся газообразных продуктов предположено, что первый из них соответствует распаду относительно термически неустойчивых кислородсодержащих связей, а второй – разрушению основной структуры лигнина с разрывом, как кислородсодержащих, так и С–С связей. Первая стадия вносит наиболее существенный вклад в процесс термического разложения уксуснокислотного лигнина (потеря массы 16 мас. %). Установлено, что способ выделения лигнина из древесины осины оказывает существенное влияние на его реакционную способность в процессе термического растворения в спиртах. Максимальная степень конверсии (57,2–57,6 мас. %) достигнута для уксуснокислотного лигнина. Наибольший выход жидких продуктов, выкипающих до 180 °С (26,0–28,5 мас.%) получен для щелочного лигнина.

Ключевые слова: лигнин, осина, термическое разложение, алифатические спирты, продукты, состав.

* Corresponding author E-mail address: sharypov@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Введение

Растительная биомасса в перспективе рассматривается в качестве основного возобновляемого источника сырья для производства химических веществ, моторных топлив и различных материалов с высокой добавленной стоимостью. Одним из основных компонентов биомассы является лигнин, его содержание составляет 25-30 мас. % в хвойных и 19-23 мас. % в лиственных породах древесины. Существующие в настоящее время процессы химической переработки древесины направлены на трансформацию в целевые продукты преимущественно целлюлозы, при этом лигнин остается в качестве крупнотоннажного отхода.

В ряду разнообразных способов, предложенных для утилизации лигнина, значительный интерес представляет получение низкомолекулярных углеводов, которые могли бы использоваться как компоненты моторных топлив [1, 2]. Эффективная деполимеризация лигнина в низкомолекулярные продукты может быть осуществлена термическими методами. Образующиеся в этих процессах жидкие продукты, как правило, обогащены кислородом. Поэтому разрабатываются двух-, трехстадийные процессы [3], в которых продукты, полученные на первой стадии, подвергаются дальнейшему превращению на следующих стадиях, с получением алкилзамещенных бензолов и алканов в качестве целевых продуктов.

Разработка эффективных методов целенаправленной трансформации лигнина требует изучения его структурных особенностей и термохимических свойств. Основными структурными фрагментами макромолекул лигнина являются р-гидроксифенильные, гваяцильные и сиригильные фенилпропановые единицы, которые соединены между собой различными С-О и С-С-связями, образуя пространственно разветвленный полимер нерегулярного строения [4]. Показано, что в биомассе растений макромолекулы лигнина могут быть химически связаны с полисахаридами, образуя блоксополимеры [5]. Такое строение нативного лигнина не позволяет выделить его из древесины в неизменном виде, поэтому исследованиям подвергаются образцы лигнина, выделенного из древесины тем или иным известным способом [6]. Состав таких образцов определяется как типом биомассы и особенностями ее произрастания, так и способом выделения лигнина.

Показано, что термическое разложение лигнина протекает преимущественно по свободнорадикальному механизму, при этом одновременно может протекать значительное количество последовательных и параллельных реакций, приводящих к образованию жидких, газообразных и твердых продуктов [7]. Образующиеся радикальные фрагменты лигнина могут либо насыщаться с образованием низкомолекулярных продуктов, либо рекомбинировать друг с другом с образованием высокомолекулярных продуктов или кокса. Для увеличения выхода целевых продуктов термическое превращение лигнина проводят в среде растворителей или в присутствии веществ, предотвращающих образование продуктов конденсации. В качестве таких веществ были исследованы тетралин [8, 9], 9,10-дигидроантрацен [10], синтетические полиолефины [11], низшие алифатические спирты [12-14].

В настоящей работе проведено исследование термических превращений образцов лигнина, выделенных из древесины осины различными методами.

Материалы и методы

В работе использовалась древесина осины влажностью 3,9 мас.%, с фракцией менее 2 мм, заготовленная в окрестностях Красноярска.

Выделение щелочного лигнина из древесины осины проводили после предварительного гидролиза гемицеллюлоз по методике, описанной в работе [15]. По окончании гидролиза опилки отфильтровывали на воронке Бюхнера с бумажным фильтром и выделяли лигнин по методике, описанной в работе [6]. Высушенный лигнин представляет собой порошок коричневого цвета. Выход щелочного лигнина равен $6,6 \pm 0,3$ мас.%.

Сернокислотный лигнин получали по методу Классона в модификации Комарова [16]. В данной методике было увеличено время выдерживания древесины в кислоте и время кипячения до 3 ч. Выход сернокислотного лигнина составлял $20,8 \pm 1,7$ мас.%.

Уксуснокислотный лигнин выделяли из его раствора, образующегося в процессе делигнификации древесины осины, смесью 24,7 мас.% CH_3COOH + 5,3 мас.% H_2O_2 + 2 мас.% H_2SO_4 [17, 18]. Высаживание лигнина проводили вливанием концентрата раствора в воду (объем воды в 20 раз больше объема концентрата). В результате лигнин выпадал в осадок. После полного осаждения лигнина его фильтровали на воронке Бюхнера и высушивали до постоянного веса. Выход уксуснокислотного лигнина – 8 – 13 мас.%.

Элементный состав исследуемых образцов лигнина определяли с помощью анализатора HCNS-0 EA FLASHTM1112 (табл. 1).

Образцы исследовали методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра «Vektor 22» фирмы Bruker. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS/YR (версия 2,2). Твердые образцы (3 мг) для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr.

Термические свойства лигнинов исследовали с помощью синхронного термоанализатора STA – 449C Jupiter «NETZSCH», совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos. Использовался платина/платина-родиевый держатель (TG – DST сенсор типа S) в сочетании с корундовыми (Al_2O_3) тиглями с проколотыми крышками. Образцы массой $8,5 \pm 0,2$ мг подвергались нагреванию от 40 до 1000 °C со скоростью 10 °C /мин в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 мл/мин.

Терморастворение лигнинов в этаноле и изопропанолe проводили во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л. В автоклав загружали 4 г лигнина, 0,13 моля спирта. После загрузки автоклав герметично закрывали и продували десятикратным количеством аргона для удаления

Таблица 1. Элементный состав исследуемых образцов лигнина

Тип лигнина	Содержание, мас. %*			Зольность, мас. %*
	С	О	Н	
Уксуснокислотный	62,7	33,0	5,2	0,1
Щелочной	61,9	31,9	5,5	0,1
Сернокислотный	64,6	30,4	5,2	0,6

*В расчете на абсолютно сухой лигнин

воздуха. Температура проведения экспериментов составляла 400 °С при продолжительности 1 ч. Скорость нагрева автоклава – 6 °С /мин. За начало процесса считали момент достижения заданной температуры. Рабочее давление составляло 4 – 6 МПа.

После проведения эксперимента и охлаждения печи до комнатной температуры объём образовавшихся газообразных продуктов измеряли в газометре, состав газа определяли с использованием хроматографа ЛХМ-80-1 с детектором-катарометром. Разделение СО и СН₄ осуществляли на набивной колонке длиной 2 м с носителем цеолит СаА 5А° при температуре 25 °С в изотермическом режиме. Для определения СО₂ и углеводородных газов С₂-С₃ использовали набивную колонку длиной 2 м с носителем «Рогарак-Q» в режиме программирования температуры в интервале 50 – 150 °С (скорость подъема температуры 20 °С /мин). В качестве газаносителя использовали водород при скорости подачи 35-40 см³/мин.

Содержимое автоклава количественно разгружали вымыванием спиртом и переносили на фильтр. Отфильтрованный твёрдый продукт экстрагировали тем же растворителем до тех пор, пока экстрагент не станет прозрачным. По окончании экстракции растворитель отгоняли, и экстракт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (0,2 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Выход экстракта, выкипающего при температурах выше 180 °С, определяли весовым методом. Фильтр с твердым остатком высушивали до воздушно-сухого состояния и взвешивали. По разности массы твердого остатка и загружаемого образца рассчитывали степень конверсии лигнина в жидкие и газообразные продукты. Выход продуктов, выкипающих до 180 °С, определяли по разности: степень конверсии лигнина – (выход экстракта, выкипающего при температурах выше 180 °С + выход газообразных продуктов, образующихся при разложении лигнина).

Результаты и обсуждения

Исследование образцов лигнина методами ИК-спектроскопии показало, что их спектры содержат несколько типичных основных полос поглощения (табл. 2). Отнесение полос было проведено в соответствии с литературными данными [19 – 22]. Значительное различие в спектрах лигнинов наблюдалось в области поглощения С=О групп, входящих в состав карбоксильных групп (1738-1709 см⁻¹). Наибольшая пиковая интенсивность этой полосы характерна для спектра уксуснокислотного лигнина, примерно в 1,5 и 3 раза выше, чем в спектрах сернокислотного и щелочного лигнинов, соответственно. Интенсивность полос поглощения в области 1430-1422 см⁻¹, которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям в метоксильных группах, уменьшается в ряду уксуснокислотный > сернокислотный >> щелочной. В спектре сернокислотного лигнина наблюдается высокая интенсивность полос поглощения в области 1605-1593 см⁻¹, характерной для С-С-валентных колебаний ароматического кольца. Существенные различия наблюдаются также в области 1128-1125 см⁻¹, где проявляются полосы поглощения валентных колебаний С-О-связей, характерных для вторичных гидроксильных групп и асимметричных валентных колебаний С-О-С. Наличие этих полос указывает на присутствие значительного количества кислородсодержащих функциональных групп в уксуснокислотном и сернокислотном лигнинах. Соотношение интенсивности полос поглощения при 1270 и 1330 см⁻¹ можно использовать для оценки наличия гваяцильных и сирингильных групп [23]. Для уксуснокислотного лигнина оно составляет 0,83, сернокислотного – 0,44, щелочного – 0,40.

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов лигнинов, выделенных из древесины осины различными способами

Положения полосы поглощения (см ⁻¹)	Отнесения полосы поглощения
3460-3412	Валентные колебания ОН (вовлеченные в водородную связь ОН-группы, широкая полоса)
3000-2842	Валентные колебания С – Н в метильных и метиленовых группах (обычно две четко выраженные полосы – ~2945 см ⁻¹ (ср.) и ~2850 см ⁻¹ (сл))
1738-1709	Валентные колебания несопряженных С=О
1605-1593	С-С – валентные колебания ароматического кольца + С=О валентные колебания
1515-1505	С-С – валентные ароматические скелетные колебания
1470-1460	Деформационные колебания связи С–Н (асимметричные)
1430-1422	С-С – валентные ароматические скелетные колебания с С-Н асимметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах
1370-1365	Деформационные колебания связи С-Н (симметричные)
1330-1325	Скелетные колебания сирингильного кольца
1270-1275	Скелетные колебания гваяцильного кольца
1128-1125	Ароматические С-Н – плоскостные деформационные колебания (типичные для сирингильных звеньев) + С-О валентные колебания во вторичных спиртах + С-О-С асимметричные валентные колебания
1085-1030	Деформационные колебания связей С-О и С-Н

Исследование выделенных образцов лигнина методом термогравиметрии показало, что процесс их термического разложения может быть разделен на две стадии (рис. 1). Первая стадия наиболее отчетливо проявляется на дифференциальной кривой потери массы в виде пика при 311 °С в процессе разложения уксуснокислотного лигнина. На наличие этой стадии в процессе разложения сернокислотного и щелочного лигнинов указывают перегибы на дифференциальных кривых потери массы при 270 и 250 °С, соответственно. Вторая стадия, основная, для всех типов лигнина характеризуется ярко выраженными пиками в области температур 364 – 407 °С, при этом скорость разложения сернокислотного и щелочного лигнинов в точке перегиба кривой достигала 3,4 – 3,5 и 2,1 мас.% /мин для уксуснокислотного лигнина.

Способ выделения лигнинов оказывает существенное влияние на показатели их термического превращения, рассчитанные из результатов термогравиметрических исследований (табл. 3). Максимальные показатели степеней превращения в летучие продукты как на стадии 1, так и суммарные (стадия 1 + стадия 2), были получены для уксуснокислотного лигнина. Температуры максимумов разложения для щелочного лигнина существенно ниже соответствующих показателей для уксуснокислотного и сернокислотного лигнинов.

Летучие продукты разложения лигнинов анализировали методом масс-спектрометрии. Выбор исследуемых масс был произведен в соответствии с данными, приведенными в работе [24]. На рисунке 2 в качестве типичных приведены кривые изменения интенсивности ионного

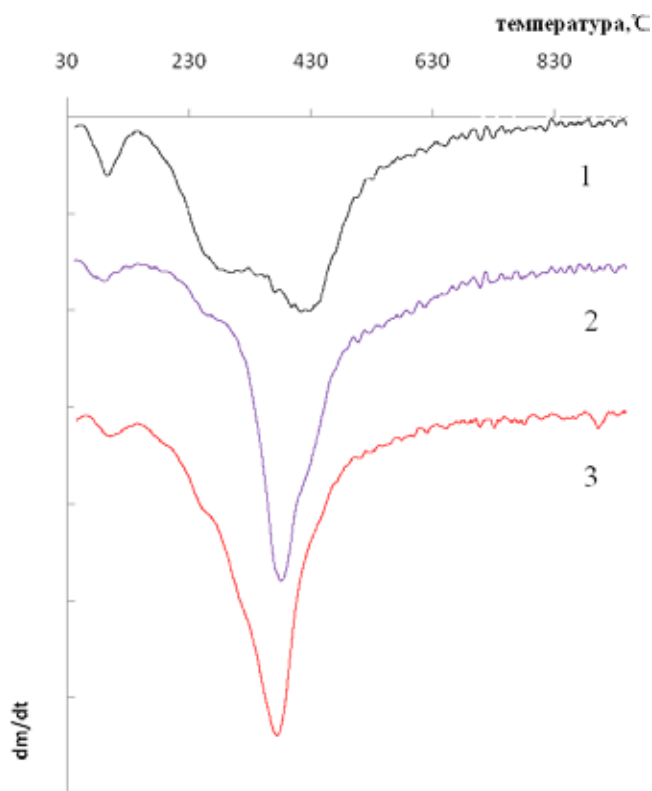


Рис. 1. Дифференциальные кривые потери массы для образцов лигнина, выделенных из древесины осины: 1 – уксуснокислотным, 2 – щелочным и 3 – сернокислотным методами

Таблица 3. Показатели термического разложения лигнинов, рассчитанных из результатов термогравиметрических исследований образцов лигнинов

Тип лигнина	Температура максимумов, °С		Степень конверсии, мас.%	
	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Суммарная
Уксуснокислотный	311	407	13,0	61,4
Щелочной	250	364	4,4	60,2
Сернокислотный	270	378	4,3	55,2

Таблица 4. Интегральная интенсивность исследуемых масс (условные единицы) некоторых низкомолекулярных продуктов термического разложения лигнинов

Тип лигнина	CH ₄ m/z = 16	H ₂ O m/z = 18	HCHO m/z = 30	CO ₂ m/z = 44
Уксуснокислотный	5,910	36,065	1210	28,027
Щелочной	4,699	25,763	1,647	7,083
Сернокислотный	8,320	31,656	1,257	18,604

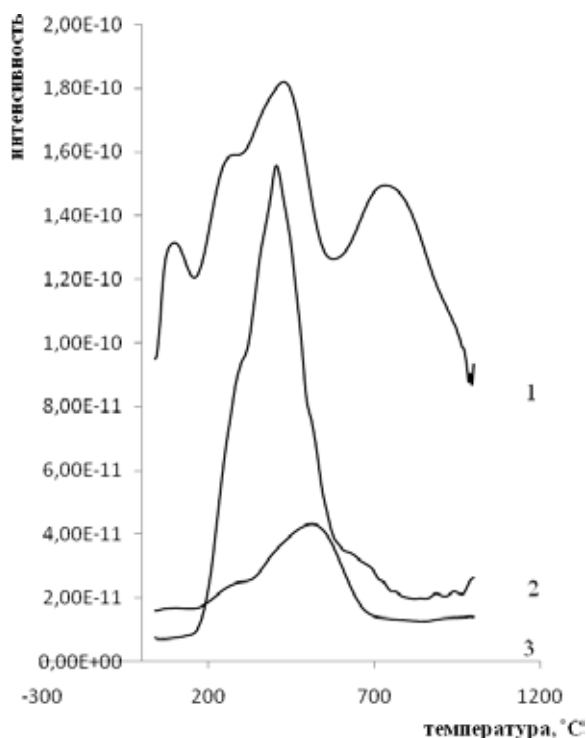


Рис. 2. Кривые изменения интенсивности ионного тока от температуры процесса термического разложения уксуснокислотного лигнина: 1 – m/z – 18; 2 – m/z – 44; 3 – m/z – 16

тока для анализируемых масс от температуры термического разложения уксуснокислотного лигнина. Видно, что наиболее высокую интенсивность имеют сигналы с m/z – 18 и m/z – 44, отнесенные соответственно к H_2O и CO_2 . На кривой изменения интенсивности сигнала для m/z – 18 можно выделить несколько областей. Первая, при 98 °C, очевидно, соответствует удалению остатков воды при сушке образца. Вторая, в области 180 – 600 °C, соответствует первой и второй стадиям разложения лигнина, с образованием основного количества летучих продуктов. При этом в этой области усиливаются интенсивность CO_2 и $HCHO$. Третья область, с максимумом при 700 °C, не сопровождается значительными потерями массы и вероятно связана с протеканием реакций конденсации.

В таблице 4 приведены интегральные интенсивности исследуемых масс. При интегрировании площадей пиков за нулевую линию принимали фоновую интенсивность для каждой массы, результат интегрирования нормировали на навеску образца. Из таблицы 4 следует, что в ряду исследуемых образцов наибольшее количество метана образуется при термическом разложении сернокислотного лигнина, при этом для всех образцов основная часть метана образуется на второй стадии. Наибольшее количество H_2O и CO_2 образуется в случае разложения уксуснокислотного лигнина, следует подчеркнуть, что значительная часть этих веществ образуется на первой стадии – 17,7 и 21,4 % от общего количества H_2O и CO_2 , соответственно. Эти данные показывают, что образование летучих продуктов в процессе термической деструкции лигнинов происходит в результате деструкции связей, содержащих

Таблица 5. Состав газообразных продуктов после термического растворения лигнинов в изопропиловом спирте

Тип лигнина	CO, мас. %	CO ₂ , мас. %	CH ₄ , мас. %	C ₂ H ₄ , мас. %	C ₂ H ₆ , мас. %	C ₃ H ₈ , мас. %
Уксуснокислотный	1,17	45,18	0,43	0,91	10,35	41,95
Щелочной	3,21	26,92	1,01	0,70	12,22	55,91
Сернокислотный	3,90	25,48	1,78	0,69	10,61	17,41

Таблица 6. Состав газообразных продуктов после термического растворения лигнинов в этиловом спирте

Тип лигнина	CO, мас. %	CO ₂ , мас. %	CH ₄ , мас. %	C ₂ H ₄ , мас. %	C ₂ H ₆ , мас. %	C ₃ H ₈ , мас. %
Уксуснокислотный	4,95	73,49	2,39	4,47	14,69	-
Щелочной	9,22	40,94	7,78	11,77	30,29	-
Сернокислотный	11,72	45,21	7,44	8,31	27,31	-

кислород. Согласно литературным данным в этой области температур при пиролизе лигнина могут разрушаться следующие связи в структурном звене лигнина: при 250 °С $C_{\beta} - C_{\gamma}$ с γ -спиртовой группой, при 300 °С $C_{\alpha\beta} - C_{\alpha}$ с α -бензильной группой, а также между структурными звеньями: при 170 – 220 °С алкиларильная эфирная $C_{\beta} - O C_{\alpha\beta}$, при 250 °С, алкиларильная эфирная $C_{\alpha} - O C_{\alpha\beta}$ [7]. Кроме того, может протекать процесс декарбоксилирования, повышенное содержание карбоксильных групп в составе уксуснокислотного лигнина было отмечено нами выше, при обсуждении результатов исследования образцов лигнина методом ИК-спектроскопии.

Образцы лигнина были подвергнуты термическому растворению в среде этилового и изопропилового спиртов. Согласно данным ГЖХ выход газообразных продуктов терморазложения лигнина определяется как способом получения образца, так и типом используемого спирта – этилового или изопропилового. Из таблиц 5 и 6 следует, что при проведении экспериментов в этиловом спирте выше выход этилена, этана и метана, в изопропиловом – пропана и диоксида углерода. Отмеченные различия, очевидно, связаны с протеканием дегидратации спиртов и последующими вторичными превращениями образующихся продуктов, например конверсии метана или окиси углерода водой. Высокий выход оксидов углерода и низкий метана отмечен в опытах с уксуснокислотным лигнином.

Способ выделения лигнина оказывает значительное влияние на его степень конверсии и выход жидких продуктов (рис. 3). Максимальные величины конверсии 57,2 и 57,6 мас. % были достигнуты в опытах с уксуснокислотным лигнином с использованием изопропилового и этилового спиртов, соответственно. Наиболее высокие выходы легкокипящих жидких продуктов 26,0 – 28,5 мас. % были получены в опытах со щелочным лигнином. Сернокислотный лигнин, характеризующийся наиболее конденсированной структурой, имеет наименьшую степень конверсии и выход жидких продуктов.

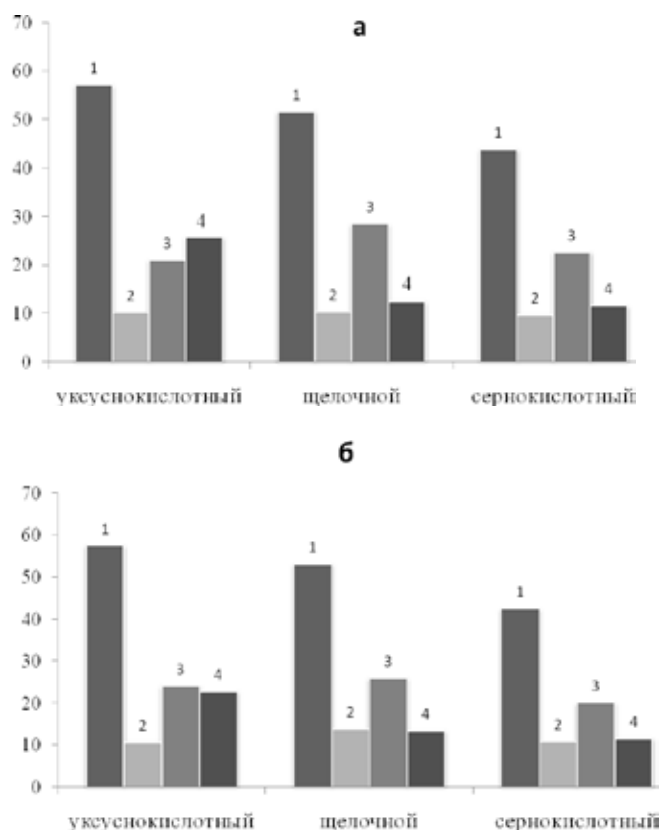


Рис. 3. Влияние способа выделения лигнина из древесины осины на показатели его терморастворения (а) в этиловом спирте, (б) в изопропиловом спирте: 1 – степень конверсии; 2 – выход фракции жидких продуктов, кипящих выше 180 °С; 3 – выход фракции жидких продуктов, выкипающих до 180 °С; 4 – выход газа. Термическое растворение образцов лигнина проводили при 400 °С и рабочем давлении 5МПа

Выводы

1. Установлены особенности строения образцов лигнина, выделенных различными методами из древесины осины. Уксуснокислотный лигнин характеризуется высоким содержанием карбоксильных групп, сернокислотный – ароматических структурных единиц. Метод выделения лигнина оказывает существенное влияние на относительное содержание в нем гваяцильных и сиригильных единиц.

2. В процессе термического разложения образцов лигнина можно условно выделить две стадии. Первая, имеющая максимум скорости разложения в области 250 – 311 °С, обусловлена разложением относительно термически неустойчивых кислородсодержащих связей, вторая, с максимумом скорости разложения в области 364 – 407 °С, соответствует разрушению основной структуры лигнина с разложением как кислородсодержащих связей, так и связей С-С. Показано, что первая стадия вносит наиболее существенный вклад в процесс термического разложения уксуснокислотного (потеря массы 16 мас.%) лигнина.

3. Исследован процесс термического растворения образцов лигнина в среде этанола и изопропанола при 400 °С. Метод выделения лигнина оказывает существенное влияние на его ре-

акционную способность в этом процессе. Максимальные величины степени конверсии были достигнуты для уксуснокислотного лигнина (57,2 – 57,6 мас.%), наибольший выход жидких продуктов, выкипающих до 180 °С (26,0 – 28,5 мас.%), получен для щелочного лигнина.

Определение элементного состава, термогравиметрические и ИК-спектроскопические исследования образцов лигнина осуществлены с использованием анализатора HCNS-0 EA FLASH™1112, синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter и ИК-Фурье спектрометра Vector 22 (Bruker) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена при частичной поддержке программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Химические аспекты энергетики», проект № 3.8.

Список литературы

1. Clark J.H., Budarin V., Deswarte F.E.I. Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. *Green Chem.* 2006. V. 8. P. 853-860.
2. Сазонов Ю.Н., Грибанов А.В. Термохимия лигнина (Обзор). *Журнал прикладной химии.* 2010. Т. 83. Вып. 2. С. 175 – 194.
3. Zmierczak W. W., Miller J. D. Processes for catalytic conversion lignin to liquid bio-fuels. *International Patent WO 2006/119357 U.S.* .2006.
4. Calvo-Flores F.G., Dobado J.A., Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem.* 2010. V.3. P.1227-1235.
5. Chen R., Wu G., Self-condensation of oxidized lignosulfonate. II. Condensation behaviors. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V.42. P. 2073–2079.
6. Роговин З.А. Химия целлюлозы и ее спутников. М.: Наука, 1953. 670 с.
7. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 312 с.
8. Connors W. J., Johanson L. N., Sarkanen K. V., Winslow P. Thermal Degradation of Kraft Lignin in Tetralin. *Holzforschung.* 1980. V. 34. P. 29 – 37.
9. Vasilakos N. P., Austgen D. M. Hydrogen-donor solvents in biomass liquefaction. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1985. V.24. P. 304 – 311.
10. Dorrestijn E., Kranenburg M., Poinso D., Mulder P. Lignin depolymerization in hydrogen donor solvents. *Holzforschung.* 1999. V. 53. P. 611 – 616.
11. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н., Барышников С.В., Марин Н., Вебер Ж.В. Получение легкокипящих углеводородных смесей совместным пиролизом полипропилена и гидролизного лигнина. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2003. № 11. С.429 – 436.
12. Katritzky A. R., Nichols D. A., Siskin M., Murugan R., Balasubramanian M. Reactions in high-temperature aqueous media. *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 837-92.
13. Yu J., Savage P. E. Decomposition of formic acid under hydrothermal condition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 2 – 10.
14. Brieger G., Nestrick T. Y. Catalytic Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* 1974. V.74. P. 567-580.

15. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов. Барнаул.: Азбука, 2002. 50 с.
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.
17. Кузнецов Б.Н. Разработка способа получения пищевых волокон из соломы пшеницы и шелухи овса. Научный журнал СФУ. 2009. №2. С.156 – 164.
18. Кузнецова С.А. Оптимизация процесса делигнификации древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и серно-кислотного катализатора// Научный журнал СФУ. 2008. №1. С.181 – 189.
19. Азаров А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
20. Грушников О.П. Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. 297 с.
21. Хергер Г.Л. ИК-спектры лигнина. М.: Химия, 1975. 632 с.
22. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
23. Фенгел Д., Вегнер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ. М.:Лесная пром-сть, 1988. Fengel D., Wegener G. Wood (Chemistry, Ultrastructure, Reactions). Berlin, New York: Walter de Gruyter, 1984.
24. Jakab E., Faix O., Till F. Thermal decomposition of lignins studied by thermogravimetry / mass spectrometry. J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V.40-41. P.171-186.

Investigation of Thermal Decomposition of Lignin Samples Isolated from Aspen Wood by Various Methods

**Victor I. Sharypov^a,
Liudmila I. Grishechko^a, Liudmila S. Tarasova^b,
Sergei V. Baryshnikov^a, Alain Celzard^c and Boris N. Kuznetsov^{a,d}**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 st. K. Marx, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b *Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^c *Institut Jean Lamour – UMR CNRS,
27, rue du Merle Blanc, Epinal, 7198 France*

^d *Siberian Federal University,
79, Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Processes of thermal decomposition of lignin isolated from aspen wood by different methods and their thermal dissolution with ethanol and isopropanol at 400 °C were studied.

According to tandem thermogravimetry data two maximum of thermal decomposition rate of the lignin samples were recorded in the temperature range between 250-311 °C and 364-407 °C. Taking into

account the composition of gaseous products formed, it was suggested that the first of them corresponds to cleavage of relatively thermal unstable oxygen containing chemical bonds, while the second accords to a destruction of the basic structure of lignin with the rupture both of oxygen containing bonds and C–C bonds. The first stage had the dominant influence (weight loss 16 wt. %) in the decomposition of Organosolv lignin. It was established that the method of lignin isolation from aspen wood had a significant effect on its reactions ability in the process of thermal dissolution in alcohols. The maximum degree of conversion was observed for the Organosolv lignin (57.2 – 57.6 wt.%). The highest yield of liquid products boiling up to 180 °C (26.0 – 28.5 wt.%) was obtained with Alkali lignin.

Keywords: lignin, aspen wood, thermal decomposition, aliphatic alcohol, products, composition.
