

УДК 630.8:661.722:665.944.564
DOI: 10.17223/24135542/15/5

**А.В. Рудковский, А.О. Еремина, Ю.Н. Маляр,
О.П. Таран, Н.В. Чесноков**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия)*

Влияние температуры органосольвентной варки на выход этаноллигнина из древесины пихты и его свойства

*На укрупненной лабораторной установке проведено исследование процесса экстракции лигнина из древесины пихты (*Abies sibirica* Ledeb) в диапазоне температур 180–220°C водными растворами этанола. Изучено влияние температуры варки и температуры разгрузки реактора, а также концентрации этанола на выход лигнина. Показано, что оптимальная температура варки 200°C позволяет получить высокие выходы лигнина при сохранении его морфологии.*

Температура варки существенно влияет не только на выход этаноллигнина, но и на его физико-химические свойства. Выполнен анализ этаноллигнинов, выделенных из древесины пихты при температурах 200 и 220°C методами ТГ-ДТА-ДСК и ГПХ. Установлено, что при 220°C и выше происходит изменение морфологии, термических свойств и молекулярно-массового распределения этаноллигнина. Этаноллигнин, выделенный из древесины при температуре 200°C, более термически стабилен по сравнению с лигнином, выделенным при температуре 220°C. Этаноллигнин, полученный при температуре 200°C, имеет среднюю молекулярную массу 1 781 Да и степень полидисперсности 2,49. Этаноллигнин, выделенный при температуре 220°C, имеет среднюю молекулярную массу 1 341 Да и степень полидисперсности 2,22.

Выход лигнина существенно зависит от температуры, при которой происходит разгрузка реактора и отделение экстракта от твердого остатка. При значении температуры разгрузки 20°C максимальный выход лигнина составлял 8,58 г на 100 г абсолютно сухой древесины. В случае когда температура разгрузки составляла 70°C, выход лигнина достигал 10,38 г. Максимальный выход этаноллигнина при температуре варки 200°C составляет 34,9 мас. % (10,34 г) от первоначального содержания лигнина в древесине пихты. Повышение температуры разгрузки реактора с 20 до 70°C позволяет значительно увеличить выходы лигнина. Лигнин, полученный в результате органосольвентной экстракции древесины пихты, может использоваться в качестве сырья в производстве полимеров или для получения ароматических соединений.

Ключевые слова: этаноллигнин, пихта (*Abies sibirica* Ledeb), экстракция органическими растворителями, ТГ-ДТА-ДСК, ГПХ.

Введение

Метод экстракции лигнинов из древесины органическими растворителями различной природы при повышенных температурах известен как ор-

ганосольвентная варка [1]. Лигнин, который выделяется в процессе органосольвентной варки, не содержит серы, имеет высокую степень чистоты, низкую молекулярную массу и может служить сырьем для производства широкого спектра продуктов: полимерных смол, ароматических соединений и др.

К настоящему времени выполнено значительное количество исследований, направленных на изучение влияния различных параметров процесса варки на выход и свойства лигнина. Так, Joaquin Quesada-Medina и соавт. [2] исследовали влияние продолжительности экстракции, концентрации растворителя, вида растворителя (ацетон, этанол, диоксан) и температуры на выход лигнина из гидролизованной шелухи миндаля (*Prunus amygdalus*) после извлечения ксилозы. Отмечено, что при температуре 230°C и выше (по данным ТГА) начинается термическое разложение лигнина.

Jaе-Young Kim и соавт. [3] получали органосольвентный лигнин из древесины тополя методом экстракции водно-этанольной смесью (1:1 мас./мас.) в щелочных условиях (5 мас. % NaOH) при 160°C в течение 4 ч. Выход лигнина составил 3,9 мас. %.

Mingsun Wang et al. [4] экстрагировали лигнин из белой сосновой пыли водно-этанольным раствором в диапазоне температур 150–250°C и выдержке 4 ч. В оптимальных условиях (180°C при соотношении этанол / вода 1:1 мас./мас.) выход лигнина достиг 26 мас. %, а его чистота составила 83%.

А.С. Чикунов и соавт. [5] определяли оптимальные условия органосольвентной варки биомассы березы белой в водно-этанольной смеси в присутствии NaOH, варьируя температуру в диапазоне 160–200°C, а продолжительность – 50–180 мин. Максимальные выходы этанолигнина получены при 190°C, продолжительности процесса 90 мин, содержания NaOH 0,1 моль/л.

Из представленных литературных данных следует, что степень делигнификации древесного сырья при органосольвентной варке сильно зависит от температуры экстракции [2–7]. Однако свойства лигнинов, выделенных при разных температурах (оптимальных температурах 180–200°C и температурах близких к температуре термического разложения (230°C)) [2] до сих пор не изучены.

Характерной особенностью всех экспериментов, выполненных в работах [2–8], является разгрузка реактора и отделение экстракта от твердого остатка при комнатной температуре. Между тем Yongjian Xu и соавт. [6] в лабораторных условиях исследовали замутнение растворов лигнина в этаноле в зависимости от концентрации этанола и температуры раствора. Они показали, что мутность растворов лигнина в этаноле увеличивается как при уменьшении концентрации этанола, так и при снижении температуры растворов с 60 до 20°C. Авторы связали увеличение мутности с уменьшением растворимости лигнина. Количество выделившегося лигнина в работе не определялось, тогда как с практической точки зрения при переходе от лабораторного эксперимента к промышленным условиям необходимо

знать количество осажденного лигнина при температурах разгрузки реактора 70 и 20°C.

Цель данной работы заключалась в определении влияния температуры варки на выход лигнина, его термическую устойчивость и молекулярно-массовое распределение, а также влияние температуры разгрузки автоклава на выход лигнина при разных концентрациях этанола.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали древесину пихты (*Abies sibirica* Ledeb), измельченную до частиц размером менее 0,5 мм и высушенную при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 ч до постоянной массы. Содержание основных компонентов древесины пихты составляло (% от массы сухой древесины): целлюлоза 49,8; лигнин 29,6; гемицеллюлозы и урсеновые кислоты 14,9; экстрактивные вещества 6,0.

Органосольвентную варку измельченной высушенной древесины пихты проводили водными растворами этанола в реакторе автоклавного типа из нержавеющей стали объемом 2,4 л. Использовали водные растворы этанола с концентрацией от 40 до 90 % об. Спирто-древесную смесь готовили непосредственно перед загрузкой в автоклав. Объем раствора этанола необходимой концентрации составлял 1 л, масса загружаемой древесины составляла 100 г. После загрузки спирто-древесной смеси автоклав герметизировали, троекратно продували током аргона для удаления воздуха, затем производили его нагревание. Скорость нагрева автоклава до температуры экстракции составляла $4^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагрев до температуры 200°C происходил в течение 50 мин.

После варки в течение заданного времени нагрев прекращали и реактор охлаждали до заданной температуры (20 и 70°C) примерно в течение 5 ч (300 мин). Отделение твердого остатка от экстракта на воронке Бюхнера проводили при тех же температурах. Лигнин выделяли из раствора по методике, описанной в [6]. Для каждой температуры разгрузки (20 и 70°C) определяли зависимость выхода лигнина от концентрации этанола. Удельный выход этаноллигнина из древесины пихты определяли в пересчете на массу сухой древесины.

Результаты и обсуждение

Влияние температуры варки на выход лигнина. Влияние температуры на выход лигнина определяли при пяти параллельных опытах, погрешность каждого значения не превышала 0,4 г от средней величины. График зависимости выхода лигнина от температуры экстракции приведен на рис. 1.

Выход лигнина при температуре 180°C (5,7 г) ниже, чем при температуре 195°C (7,58 г). На участке температур $195\text{--}210^\circ\text{C}$ график выходит на плато, в пределах которого выход лигнина практически не меняется и составляет в среднем 7,8 г на 100 г древесины. Резкое увеличение выхода

лигинина происходит при температуре экстракции 220°C – 10,9 г на 100 г древесины. При дальнейшем повышении температуры выход лигнина несколько падает. Необходимо отметить различия морфологии лигнинов, полученных при разных температурах. Лигнин, полученный при температурах до 210°C, имеет светло-желтый песочный цвет и рыхлую консистенцию. Лигнин, полученный при температуре экстракции 220°C, визуально отличается от предыдущего лигнина, он имеет темно-коричневый цвет, плотную консистенцию и при высыхании покрывается стекловидной корочкой. Это может свидетельствовать об изменении молекулярной массы и структуры лигнина.

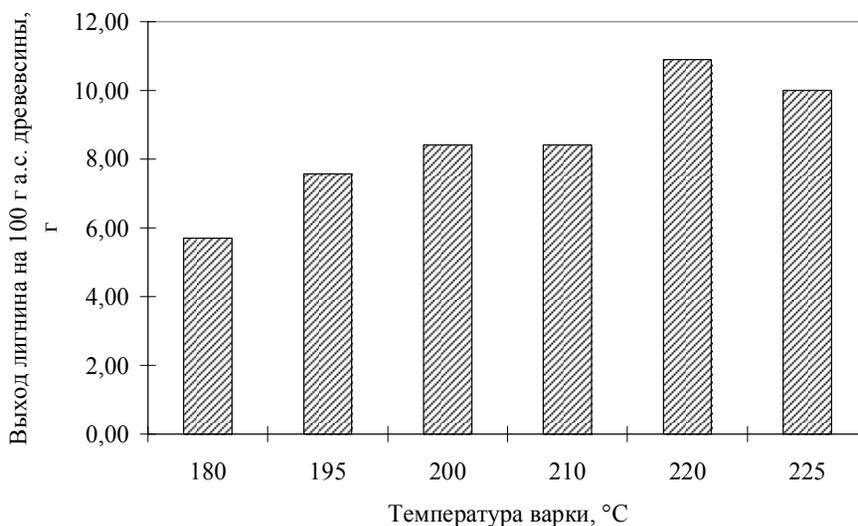


Рис. 1. Зависимость выхода лигнина от температуры варки (продолжительность варки 150 мин, загрузка 1 л 60%-го раствора этанола и 100 г древесины пихты)

Далее в работе органосольventная варка проводилась при 200 и 220°C, так как эти температуры позволяют получать достаточно высокие выходы существенно отличающихся по морфологии лигнинов.

Термический анализ этаноллигнинов пихты, полученных при разных температурах. Как отмечено выше, лигнины, полученные при разных температурах варки отличаются по цвету и морфологии, поэтому нами выполнено исследование этих образцов лигнинов методами ДТА-ДСК и ГПХ.

Результаты исследования методом ДТА-ДСК термических свойств лигнинов пихты, полученных при различных температурах варки: лигнин-1 (получен при температуре 200°C) и лигнин-2 (получен температуре 220°C) показаны на рис. 2, 3. Проведен ТГ-анализ лигнинов для определения их термической устойчивости.

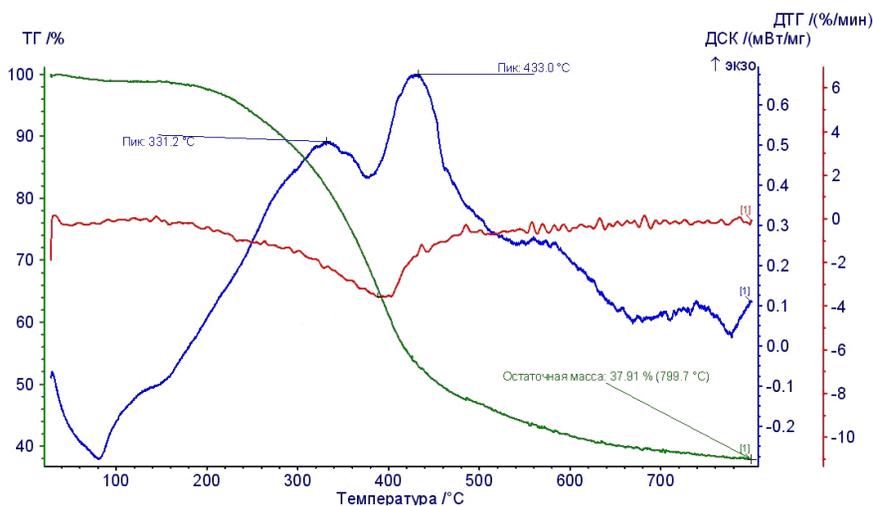


Рис. 2. Кривые ДТГ, ТГ и ДСК этанолигнина (200°C, лигнин-1) пихты

Анализ термogravиметрических кривых этанолигнина пихты (200°C, лигнин-1, рис. 2) показывает, что потеря массы начинается уже на ранних стадиях нагрева. Первый участок лежит в диапазоне 40–105°C, на этой стадии теряется приблизительно 1% массы лигнина-1. При этом на кривой ДСК наблюдается эндотермический пик с максимумом при 81°C, сам пик лежит в диапазоне 40–110°C.

Zhao и Liu, а также Watkins и соавт. [8, 9] показали, что в диапазоне от 30 до 130°C происходит испарение поглощенной лигнинами воды. Chen и соавт. [11] установили, что в диапазоне 80–200°C происходит испарение легколетучих органических соединений, включая алкилы, алкены и карбонильные функциональные группы. В наших исследованиях максимум эндотермического пика близок к температуре кипения этанола, поэтому можно предположить, что в интервале температур 40–105°C происходит испарение влаги и этанола.

В интервале температур 110–170°C потери массы лигнина не происходит (ТГ-кривая), скорость потери массы практически равна нулю (ДТГ-кривая), а на графике ДСК-кривая на этом участке имеет «плечо» в эндотермической области. Следовательно, поглощение тепла образцом происходит без потери массы, что соответствует фазовому переходу. Согласно литературным источникам [9, 12], в этом диапазоне происходит плавление и стеклование лигнина.

Постепенное увеличение потери массы и скорости потери массы начинается с температуры 170°C, это хорошо видно на графиках ТГ, ДТГ и ДСК. Приблизительно с этой температуры начинаются деструкция и перестройка макромолекулы лигнина [9, 10, 13]. Причем Watkins и соавт. [10] и Liang и соавт. [14] отмечают, что при температурах 180–200°C может также происходить термодеструкция углеводов и гемицеллюлоз. В диапазоне

температур 170–220°C происходит гетеролитическое расщепление связей β -O-4 [12, 13]. Убыль массы составила 2% (ТГ), увеличение скорости потери массы достигает 0,8%/мин (ДТГ), при этом на кривой ДСК наблюдается подъем в сторону экзотермической области и при 180°C процесс пиролиза переходит в экзотермическую область. Максимальная скорость терморазложения лигнина наблюдается при 388,4°C, при общей потере массы 36%, что, вероятно, свидетельствует о разрыве связей C_{β} - $C_{ар}$ [13]. На кривой ДСК 380°C наблюдается эндотермический пик на уровне 0,38 мВт/мг (ДТГ-кривая). Nassarl и MacKay в работе [15] отмечали при температуре близкой к 377°C разрушение всех ароматических структур, с последующим началом карбонизации лигнина. Экзотермический пик на кривой ДСК 433,0°C соответствует 0,66 мВт/мг и вызван карбонизацией лигнина в графитоподобные кластеры [12]. При температуре выше 500°C скорость убыли массы становится постоянной и близкой к нулю, в этих условиях происходят дальнейшее разложение лигнина и конденсация ароматических кластеров в графитоподобные структуры. Масса углеродного остатка при 800°C составляет 37,91 мас. %.

На рис. 3 приведены ТГ, ДТГ и ДСК графики лигнина-2, полученного при повышенной температуре (220°C). Снижение массы образца очень плавное и становится заметным лишь при температуре 81°C, на кривой ДСК при этом также наблюдается эндотермический пик. В этом температурном диапазоне происходит удаление из образца поглощенной влаги и растворителей [9, 10, 11], в нашем случае – испарение этанола. Общая потеря массы образца до температуры 180°C не превышает 2%.

При дальнейшем повышении температуры с 180 до 220°C скорость убыли массы лигнина постепенно возрастает, при этом ДТГ-кривая плавно растет от 0,19 до 0,21 мВт/мг. В отличие от лигнина-1, в этом интервале температур не происходят эндотермические процессы на расщепления β -O-4 связей, а, напротив, выделяется тепло за счет экзотермических процессов. Вероятно, в процессе выделения лигнина из древесины при температуре 220°C количество этих эфирных связей существенно уменьшилось [12, 13].

В диапазоне температур 220–318°C происходит увеличение скорости потери массы лигнина, при этом кривая ДСК растет и достигает экзотермического пика при 309,1°C. Скорость убыли массы в этом интервале температур постоянна и составляет минус 1,5%/мин, и, по-видимому, обусловлена выделением летучих компонентов. Основной пик терморазложения находится в диапазоне 220–420°C, а максимальная скорость наблюдается при 393,4°C, что соответствует разрушению алкил-арильных связей C_{β} - $C_{ар}$, связей C-C и конденсации ароматических колец [8]. Пик на ДСК 416,9°C соответствует образованию графитоподобных структур [12]. Далее происходит снижение кривой ДСК до температуры 515°C, где наблюдается небольшое плато около 573,9°C, что соответствует дальнейшей перестройке структуры углеродного остатка. Дальнейший пиролиз протекает с

плавным снижением массы со скоростью близкой к нулю (кривая ДСК).
 Масса углеродного остатка при 800°C – 35,12 мас. %

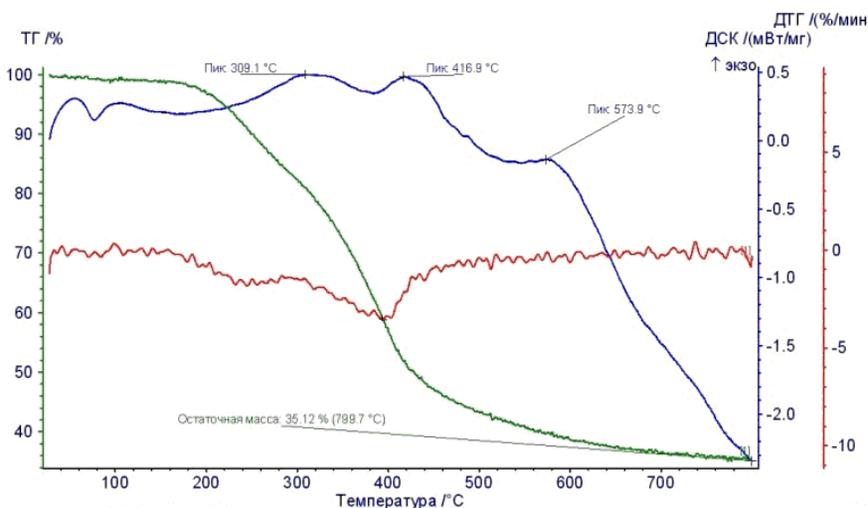


Рис. 3. Кривые ДТГ, ТГ и ДСК лигнина-2 пихты (получен при температуре 220°C)

Сопоставление данных ТГ анализа показывает, что испарение поглощенного этанола происходит в одном и том же диапазоне (40–105°C) для обоих лигнинов, диапазоны плавления и стеклования также практически совпадают (110–170°C). Для лигнина-1 убыль массы в диапазоне 180–220°C происходит более плавно, чем для лигнина-2, что предположительно вызвано большим количеством связей β-O-4. Основные пики терморазложения для лигнина-1 (кривая ДСК) сдвинуты в более высокотемпературную область (331,2 и 430,0°C) по сравнению с подобными пиками для лигнина-2 (309,1 и 416,9°C), причем масса твердого остатка углерода для лигнина-1 (37,91 мас. %) больше чем для лигнина-2 (35,12 мас. %). Это свидетельствует о большей термической устойчивости лигнина-1 по сравнению с лигнином-2.

Молекулярно-массовое распределение этаноллигнинов. Полученные из древесины пихты образцы этаноллигнинов имеют хорошую растворимость в тетрагидрофуране. Для анализа методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) данные образцы использовались без дополнительной обработки. На рис. 4 представлены гель-хроматограммы, а в табл. 2 – характеристики молекулярно-массового распределения образцов этаноллигнина из древесины пихты. Согласно данным ГПХ (рис. 4), образцы этаноллигнинов пихты характеризуются широким распределением молекулярных масс в диапазоне 100–10 000 Да. Пик на хроматограммах с молекулярной массой менее 100 Да, вероятно, относится к низкомолекулярной примеси, поэтому на рисунке не представлен. Лигнин 2, полученный при более высокой тем-

пературе, имеет более низкую молекулярную массу (в среднем на 100–300 Да ниже).

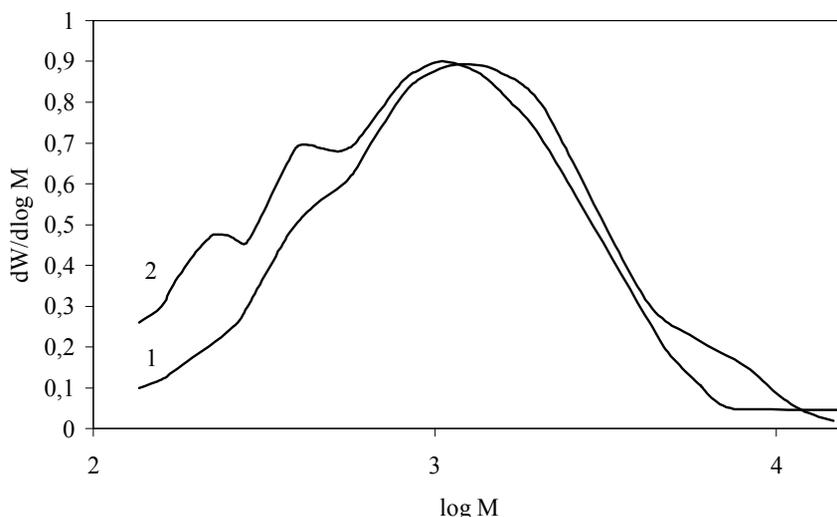


Рис. 4. Гель-хроматограммы образцов этанолигнина из пихты:
1 – лигнин, экстрагированный при 200°C; 2 – лигнин, экстрагированный при 220°C

В области до 1 кДа наблюдаются пики 270 и 450 Да, вероятно, принадлежащие структурами из двух и трех фенилпропановых единиц соответственно. На основе этих результатов можно заключить, что варка при более высокой температуре приводит к деполимеризации лигнина с образованием значительного количества олигомерных метоксифенолов. Это подтверждается данными термического анализа о термической устойчивости этанолигнинов, которая может напрямую зависеть от содержания высокомолекулярных фракций.

Таблица 1

Характеристики молекулярно-массового распределения этанолигнинов

Образец, t	M_n	M_w	D
Лигнин-1, 200°C	714	1781	2,49
Лигнин-2, 220°C	603	1341	2,22

Примечание. M_n – среднечисловая молекулярная масса; M_w – средневесовая молекулярная масса; D – индекс полидисперсности.

Этанолигнин, полученный при температуре 200°C, имеет средневесовую молекулярную массу 1 781 и степень полидисперсности 2,49. Этаноллигнин, полученный при температуре 220°C, имеет средневесовую молекулярную массу 1 341 и степень полидисперсности 2,22. Характер распределения молекулярных масс аналогичен литературным данным для других образцов органосольвентных лигнинов [16]. Однако следует отметить, что

полученные этаноллигнины, выделенные из древесины пихты, характеризуются меньшей степенью полидисперсности (образцы более однородны) и большим содержанием низкомолекулярных фракций. Такие свойства полученных лигнинов важны для их последующей каталитической и (или) химической переработки.

Влияние температуры разгрузки автоклава и концентрации этанола на выход лигнина. Проведено определение количественной разницы выхода лигнина из древесины пихты при различных температурах разгрузки автоклава и отделения жидкого экстракта от твердого остатка, а также при разных концентрациях этанола. Экспериментальные результаты приведены на рис. 5 (для 70°C – кривая 1; для 20°C – кривая 2). Выход лигнина при температуре разгрузки 70°C зависит от концентрации водного раствора этанола, причем для всех концентраций этанола выходы существенно выше, чем при температуре разгрузки 20°C. Разница для разных температур непостоянна и зависит от концентрации водного раствора спирта. Для удобства сравнения данные представлены также в табл. 2.

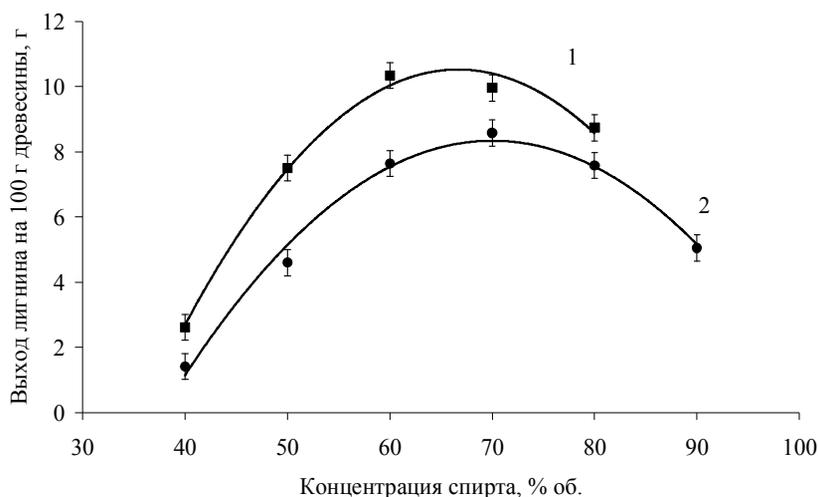


Рис. 5. Зависимость выхода лигнина из древесины пихты от температуры экстракта во время фильтрации: 1 – 70°C; 2 – 20°C

Таблица 2

Выход лигнина из древесины пихты при различных температурах разгрузки

Концентрация водного раствора этанола, % об.	Выход лигнина при 20°C, г	Выход лигнина при 70°C, г	Разность выходов лигнина, г
40	1,42	2,62	1,20
50	4,60	7,5	2,90
60	7,64	10,34	2,70
70	8,58	9,96	1,38
80	7,58	8,74	1,16
90	5,05	–	–

Максимум на кривой зависимости выхода лигнина от концентрации этанола для обеих температур разгрузки наблюдается при концентрациях спирта 60–70 % об. В частности, наибольший выход для 20°C составляет 8,58 г при концентрации этанола 70 % об., а для 70°C – 10,34 г при 60 % об., что составляет 34,9 мас. % от исходного содержания лигнина в древесине.

Максимальная разность количества выделенного лигнина для разных температур достигает 2,9 г при концентрации спирта 50 % об. Для концентрации 60 % об. разность составляет 2,7 г. Наименьшая разница в выходе лигнина (при 20 и 70°C) составляет от 1,4 г при концентрации этанола 70 % об.

Уменьшение выходов при уменьшении температуры разгрузки может быть обусловлено как вторичной конденсацией растворенных фрагментов лигнина во время охлаждения автоклава, так и их адсорбцией на поверхности твердого остатка. Так, хорошо известно уменьшение адсорбционной емкости сорбентов с повышением температуры. Для выяснения причин влияния концентрации этанола на разницу выходов при разных температурах необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, температура разгрузки реактора, наряду с такими параметрами, как температура варки и концентрация этанола, является важным параметром, оказывающим существенное влияние на выход этаноллигнина при органосольвентной варке.

Выводы

На укрупненной лабораторной установке с рабочим объемом реактора 2,4 л проведены исследования процесса получения этаноллигнина древесины пихты методом органосольвентной варки водными растворами этанола различных концентраций (40–90 % об.) в интервале температур 180–220°C. Показано, что оптимальная температура варки 200°C позволяет получать высокие выходы лигнина при сохранении его морфологии, при 220°C лигнин приобретает другие свойства.

Исследовано влияние температуры варки на термическую устойчивость и молекулярно-массовое распределение лигнинов. Этаноллигнин, выделенный из древесины лиственницы при 200°C, более термически устойчив по сравнению с лигнином, выделенным при 220°C. Этаноллигнин, полученный при 200°C, характеризуется средневесовой молекулярной массой 1781 и степенью полидисперсности 2,49. Этаноллигнин полученный при 220°C имеет средневесовую молекулярную массу 1341 и степень полидисперсности 2,22. Эти результаты свидетельствуют о существенной деполимеризации лигнина в процессе варки при 220°C.

На выходы лигнина существенно влияют температура разгрузки автоклава (20 и 70°C), а также концентрация этанола. Максимальный выход лигнина составил: 8,58 г на 100 г сухой древесины при разгрузке 20°C и концентрации этанола 70 % об.; 10,34 г – при 70°C и концентрации этанола 70 % об.

Максимальный выход этаноллигнина для температуры варки 200°C составил 10,34 г, или 34,9 мас. % от содержания лигнина в древесине пихты. Лигнин, полученный в результате органосольвентной экстракции древесины пихты, может использоваться в качестве сырья в производстве полимерных или для получения ароматических соединений.

Литература

1. Zhao X., Cheng K., Liu D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2009. № 82. P. 815–827.
2. Quesada-Medina J., Lopez-Cremades F., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory // *Bioresource Technology*. 2010. № 101. P. 8252–8260.
3. Kim J., Oh S., Hwang H., Kim Ung-Jin., Choi J. Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from poplar wood (*Populus albaglandulosa*) // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. № 98. P. 1671–1678.
4. Wang M., Leitch M., Xu C. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins // *European Polymer Journal*. 2009. № 45. P. 3380–3388.
5. Чикунев А.С., Афиногенова И.И., Аюшеев А.Б., Есипчук М.А., Таран О.П. Влияние условий органосольвентной варки биомассы березы на выходы и свойства этаноллигнина // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2017. № 9. С. 35–49.
6. Xu Y., Li K., Zhang M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. № 301. P. 255–263.
7. Wildschut J., Smit A., Reith J., Huijgen W.J. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose // *Bioresource Technology*. 2013. № 135. P. 58–66.
8. Akalin McK., Karaguz S., Akyz M. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood: Design of experiments // *Industrial Crops and Products*. 2013. № 49. P. 720–729.
9. Zhao X., Liu D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification // *Industrial Crops and Products*. 2010. № 32. P. 284–291.
10. Watkins D., Nuruddin Md., Hosur M., Tcherbi-Narteh A., Jeelani S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources // *Journal of Materials Research and Technology*. 2015. № 4 (1). P. 26–32.
11. Chena L., Wanga X., Yang H., Lu DiLi Q., Yang Q., Chen H. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. № 113. P. 499–507.
12. Lotfi S., Mollaabbasi R., Patience G. Kinetics of softwood kraft lignin inert and oxidative thermolysis // *Biomass and Bioenergy*. 2018. № 109. P. 239–248.
13. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М. : Лесная промышленность, 1990. 312 с.
14. Liang F., Wang R., Hongzhong X., Yang X., Zhang T., Hu W., Mi B., Liu Z. Investigating pyrolysis characteristics of moso bamboo through TG-FTIR and Py-GC/MS // *Bioresource Technology*. 2018. № 256. P. 53–60.
15. Nassarl M.M., MacKay G.D.M. Mechanism of thermal decomposition of lignin // *Wood Fiber Science*. 1984. № 16. P. 441–453.
16. Кузнецов Б.Н., Маляр Ю.Н., Кузнецова С.А., Гришечко Л.И., Казаченко А.С., Левданский А.В., Пестунов А.В., Бояндин А.Н., Селзард А. Выделение, изучение и

применение органосольвентных лигнинов (обзор) // Журнал СФУ. Химия. 2016. Т. 9, № 4. С. 454–482.

Информация об авторах:

Рудковский Алексей Викторович, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории процессов синтеза и превращений углеводов Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Еремина Анна Олеговна, кандидат технических наук, ведущий технолог лаборатории процессов синтеза и превращений углеводов Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

Маляр Юрий Николаевич, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории процессов синтеза и превращений углеводов Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: yumalyar@gmail.com

Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, заведующая лабораторией процессов синтеза и превращений углеводов Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Чесноков Николай Васильевич, доктор химических наук, директор Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 15, 45–58. DOI: 10.17223/24135542/15/5

**Alexey V. Rudkovskiy, Anna O. Eremina, Yurii N. Malyar,
Oxana P. Taran, Nikolai V. Chesnokov**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
(Krasnoyarsk, Russian Federation)*

**Influence of the extraction temperature on the properties and yield
of ethanollignin from fir wood**

*The extraction of lignin from fir wood (*Abies sibirica* Ledeb) with aqueous solutions of ethanol was studied in the temperature range 180–220°C using an enlarged laboratory installation. The influence of the pulping temperature and the reactor discharge temperature, as well as the concentration of ethanol on the lignin yield was investigated. It was shown that the optimal cooking temperature of 200°C allows obtain high yields of lignin while maintaining its morphology.*

The pulping temperature significantly affects not only the yield of ethanol lignin, but also its physicochemical properties. Ethanol lignins isolated from fir wood at temperatures of 200 and 220°C were analyzed by the TG-DTA-DSC and GPC methods. It is shown that there is a change in the morphology, thermal properties, and molecular weight distribution of ethanol lignin at 220°C and higher. Ethanol lignin derived from wood at temperature of 200°C is more thermally stable compared to lignin derived at temperature of 220°C. Ethanol lignin obtained at temperature of 200 °C has an average molecular weight of 1,781 Da and a degree of polydispersity of 2.49. Ethanol lignin derived at a temperature of 220°C has an average molecular weight of 1,341 Da and a polydispersity degree of 2.22.

The lignin yield substantially depends on the temperature at which the reactor is discharged and the extract is separated from the solid residue. When the unload temperature was 20°C the maximum lignin yield was 8.58 g per 100 g of completely dry wood. In the case when the unload temperature was 70°C the lignin yield achieved 10.34 g.

The maximum yield of ethanol lignin for the cooking temperature of 200°C is 10.34 g (34.9 wt. % of the initial content of lignin in fir wood). An increase in temperature from 20 to 70°C allows us to significantly increase yields.

Lignin obtained as the result of organosolvent extraction of fir wood can be used as a raw material in the production of polymers or for the production of aromatic compounds.

Keywords: ethanol lignin, organosolv extraction, wood of Siberian fir, autoclave

References

1. Zhao, X.; Cheng, K.; Liu, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2009, 82, 815–827.
2. Quesada-Medina, J.; Lopez-Cremades, F.; Olivares-Carrillo, P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory. *Bioresource Technology*. 2010, 101, 8252–8260.
3. Kim, J.; Oh, S.; Hwang, H.; Kim, Ung-Jin.; Choi J. Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from poplar wood (*Populus albaglandulosa*). *Polymer Degradation and Stability*. 2013, 98, 1671–1678.
4. Wang, M.; Leitch, M.; Xu, C. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*. 2009, 45, 3380–3388.
5. Chikunov A.S.; Afinogenova I.I.; Ayusheev A.B.; Esipchuk M.A.; Taran O.P. Vliyanie uslovij organosol'ventnoj varki biomassy berezy na vyhody i svojstva etanol-lignina. [Effect of organosolvent cooking of birch biomass on yields and properties of ethanol-lignin]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya*. 2017, 9, 35–49.
6. Xu, Y.; Li, K.; Zhang, M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007, 301, 255–263.
7. Wildschut, J; Smit A; Reith, J; Huijgen, W.J. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose. *Bioresource Technology*. 2013, 135, 58–66.
8. Akalin, McK.; Karaguz, S.; Akyz, M. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood: Design of experiments. *Industrial Crops and Products*. 2013, 49, 720–729.
9. Zhao, X.; Liu, D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. *Industrial Crops and Products*. 2010, 32, 284–291.
10. Watkins, D.; Nuruddin, Md.; Hosur, M.; Tcherbi-Narteh, A.; Jeelani S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015, 4(1), 26 – 32.
11. Chena, L.; Wanga, X.; Yang, H.; Lu DiLi, Q.; Yang, Q.; Chen, H. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015, 113, 499–507.
12. Lotfi, S.; Mollaabbasi, R.; Patience, G. Kinetics of softwood kraft lignin inert and oxidative thermolysis. *Biomass and Bioenergy*. 2018, 109, 239–248.
13. Kislicyn, A.N. Piroliz drevesiny: himizm, kinetika, produkty, novye processy [Kislicin, A.N. Pyrolysis of wood: chemical, kinetics, products, new processes]; M.: Lesnaya promst', 1990, 312.
14. Liang, F.; Wang, R.; Hongzhong, X.; Yang, X.; Zhang, T.; Hu, W.; Mi, B.; Liu, Z. Investigating pyrolysis characteristics of moso bamboo through TG-FTIR and Py-GC/MS. *Bioresource Technology*. 2018, 256, 53–60.
15. Nassarl, M. M.; MacKay G.D.M. Mechanism of thermal decomposition of lignin. *Wood Fiber Science*. 1984, 16, 441–453.
16. Kuznecov B.N.; Malyar YU.N.; Kuznecova S.A.; Grischechko L.I.; Kazachenko A.S.; Levdanskiy A.V.; Pestunov A.V.; Boyandin A.N.; Selzard A. Vydelenie, izuchenie i

primeneniye organosol'ventnykh ligninov (obzor). [Extraction, study and using of organosolv lignins (review)]. *ZH. SFU. Himiya*. 2016, 9 (4), 454–482.

Information about the authors:

Rudkovskiy Alexey V., PhD, researcher at the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons in the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russian Federation). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Eremina Anna O., PhD, leading technologist in Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russian Federation). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

Malyar Yurii N., PhD, researcher at the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russian Federation). E-mail: yumalyar@gmail.com

Taran Oxana P., professor, head of the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russian Federation). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru.

Chesnokov Nikolai V., professor, director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russian Federation). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru