



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630\*867.2

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФЕНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ СМОЛЫ  
АБЛЯЦИОННОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ\****М.Ю. Микулинцева<sup>1</sup>, магистрант; ResearcherID: G-8819-2019, ORCID: 0000-0001-7295-6771**Д.А. Пономарев<sup>1</sup>, д-р хим. наук, проф.; ResearcherID: G-9744-2019, ORCID: 0000-0002-1327-3687**А.Н. Грачев<sup>2</sup>, д-р техн. наук, проф.**С.А. Покрышкин<sup>3</sup>, науч. сотр.**Д.С. Косяков<sup>3</sup>, канд. хим. наук, доц.; ResearcherID: N-2166-2017, ORCID: 0000-0001-5223-6857*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021; e-mail: silvida@mail.ru, dponomarev1@mail.ru

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Россия, 420015; e-mail: energolesprom@gmail.com

<sup>3</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: serge.physchem@yandex.ru, kosyakov@mail.ru

Проанализированы результаты определения химического состава фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины березы. Фенольную фракцию выделяли экстракцией 10 %-м водным раствором гидроксида натрия. Общий выход фенольной фракции смолы абляционного пиролиза составил 5,3 % в расчете на весь суммарный конденсат. Выделенный щелочной экстракт исследовали методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ядерно-магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и газожидкостной масс-спектрометрии. На основе данных ЯМР-спектроскопии определяли вклад отдельных компонентов фракции. Для этого <sup>1</sup>H ЯМР-спектр был разделен на 7 областей в зависимости от типа протонов: ароматические ( $\delta = 6,5...9,0$ ); фенольные ОН ( $\delta = 5,0...6,5$ ); Ar-CH<sub>2</sub>-Ar ( $\delta = 3,3...4,5$ );  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> и CH ( $\delta = 2,0...3,3$ );  $\beta$ -CH<sub>2</sub> и CH ( $\delta = 1,6...2,0$ );  $\beta$ -CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> и  $\gamma$ -CH ( $\delta = 1,0...1,6$ );  $\gamma$ -CH<sub>3</sub> ( $\delta = 0,5...1,0$ ). Для каждой области определяли интегральную интенсивность протонов и вычисляли ее вклад в сумму интенсивностей протонов всех выделенных областей спектра. Установлено, что фенольная фракция смолы абляционного пиролиза по сравнению с фенольной фракцией смолы традиционного пиролиза содержит больше алифатических групп, тогда как экстракт смолы традиционного пиролиза имеет в своем составе больше ароматических групп. Данные газожидкостной хромато-масс-спектрометрии показали, что наибольший вклад в образование смолы абляционного пиролиза вносят следующие фенолы: 1,2-ди-гидроксибензол, 4-метил-2,6-диметоксифенол, 2,6-диметоксифенол. Гваякол образуется в небольших количествах, что объясняется взятой для пиролиза листовенной породой древесины. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что смолы пиролиза содержат фенольные, спиртовые и карбонильные группы и ароматические соединения. Сделан вывод, о содержании значительного количества фенолов во фракции, выделенной щелочной экстракцией, что позволит осуществить ее модификацию в целях получения востребованных продуктов.

**Для цитирования:** Микулинцева М.Ю., Пономарев Д.А., Грачев А.Н., Покрышкин С.А., Косяков Д.С. Химический состав фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины // Лесн. журн. 2019. № 3. С. 132–142. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132

\*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

*Ключевые слова:* абляционный пиролиз, древесина березы, фенольная фракция, ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, ГЖХ-спектрометрия.

### *Введение*

В течение последних десятилетий получаемое из растительного сырья твердое и жидкое биотопливо постоянно рассматривалось как источник возобновляемой энергии, использование которой экологически безопасно, так как не влияет на содержание диоксида углерода в атмосфере Земли [5]. При разработке технологий получения жидкого биотоплива исследователи обычно ориентировались на утилизацию отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности, а также сельского хозяйства. Значительное место среди таких технологий отводилось термической переработке отходов древесины, в частности ее пиролизу. Однако падение цен на углеводородные энергоносители и отсутствие в настоящее время потребности в биотопливе заставляют искать новые направления использования жидких продуктов пиролиза древесины (пирогенных смол) [4].

Кроме энергетического направления, пирогенные смолы применяют в качестве исходного сырья для получения различных товарных продуктов (например, фенолов, обладающих бактерицидной активностью) [3]. Химическое использование пирогенных смол станет определяющим для пиролитической утилизации разнообразных отходов древесины и получения из них ценных продуктов.

Нами предпринята попытка выделения и осуществления химического анализа фенольной фракции жидких продуктов абляционного пиролиза древесины [7].

Абляционный пиролиз – новое направление термической переработки древесины, поэтому и публикаций по химическому составу получаемых в результате пиролиза смол немного [2]. Так как в процессе абляционного пиролиза биомасса подается на нагретый (до температур более 500 °С) вращающийся диск, то происходит быстрый унос продуктов из зоны реакции. Этот способ имеет свои преимущества. Например, размер частиц биомассы в нем не регламентирован, т. е. требуется меньшая, чем в других способах быстрого пиролиза, степень измельчения, сам процесс ориентирован на образование жидких продуктов. Компания «РУТЕС», разработавшая установку абляционного пиролиза, получила выход жидких продуктов до 68 %. Можно ожидать, что выделенная из смолы абляционного пиролиза фенольная фракция послужит сырьем для различных продуктов, обладающих, в частности, поверхностно-активными свойствами [9].

### *Объекты и методы исследования*

Для исследования брали смолу абляционного пиролиза, полученную на опытной установке, разработанной в Казанском национальном исследовательском технологическом университете [1]. В качестве сырья использовали стволую березовую древесину влажностью 7 %. Для сравнения брали отстойную смолу Амзинского лесохимического завода, которую в дальнейшем называли «смола традиционного пиролиза».

Выделение фенольной фракции производили методом щелочной экстракции. Навеску смолы (массой около 10 г) растворяли в 100 мл 10 %-го водного раствора NaOH. Экстракцией диэтиловым эфиром (4 × 40 мл) отделяли нейтральные вещества, водный слой подкисляли при охлаждении 10 %-м раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выдерживали 20 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, а фильтрат обрабатывали 10 %-м водным раствором NaHCO<sub>3</sub> до прекращения выделения CO<sub>2</sub>. Нейтрализованный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром (4 × 40 мл). Из эфирного экстракта после сушки Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отгонки эфира выделяли фенольную фракцию [6]. Влажность смолы, определенная методом Дина–Старка, составляла 15,3 %.

Фенольную фракцию исследовали методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, хромато-масс-спектрометрии, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201. Спектры ЯМР записывали на приборе «Bruker AVANCE III 400» (рабочие частоты 500 и 125 МГц соответственно для <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C). В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы CDCl<sub>3</sub>: в спектрах <sup>1</sup>H (δ = 7,26 м.д.п.) и в спектрах <sup>13</sup>C (δ = 77,16 м.д.п.).

Для изучения индивидуального состава фенольной фракции смолы абляционного пиролиза применяли метод газожидкостной хроматографии–масс-спектрометрии (ГЖХ–МС). Для этого навеску пробы (3 мг) растворяли в дихлорметане (1 мл). Летучие компоненты проб анализировали на газовом хромато-масс-спектрометре GC-MS QP2010 Ultra («Shimadzu») в следующих условиях: колонка капиллярная Rtx-5MS (диаметр 0,25 мм), толщина неподвижной фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Ввод пробы производили с делением потока 1:10; объем вводимой пробы 1 мкл; температура устройства ввода 230 °С; газ-носитель – гелий; изменение температуры: начальная температура термостата 30 °С, затем изотерма 3 мин, подъем со скоростью 10 °С/мин до 300 °С, снова изотерма 5 мин; температура ионного источника 230 °С; энергия ионизации 70 эВ; диапазон сканирования масс 30...500 Да.

#### *Результаты исследования и их обсуждение*

Содержание фенолов в смоле абляционного пиролиза – 5,3 % (для сравнения смола традиционного пиролиза содержит 10,8 % фенолов). Однако из этих данных нельзя сделать вывод о том, что при абляционном пиролизе фенолов образуется меньше, чем при традиционном, так как полученные значения для абляционного пиролиза относятся к общей массе смолы, а для традиционного пиролиза – к отстойной смоле. Таким образом, подобное сравнение не учитывает содержания воды и углеводов в общем составе продуктов пиролиза.

При рассмотрении ИК-спектров исходной смолы (рис. 1, а) и фенольного экстракта (рис. 1, б) выявлен интенсивный пик в области 3300 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии фенольных и спиртовых гидроксильных групп. Характерный пик в области 1710 см<sup>-1</sup> относится к карбонильным группам, в области 1600...1510 см<sup>-1</sup> – к ароматическим веществам. В целом исходная смола и фенольный экстракт, по-видимому, имеют одинаковый набор функциональных групп, что демонстрирует сходство их ИК-спектров.

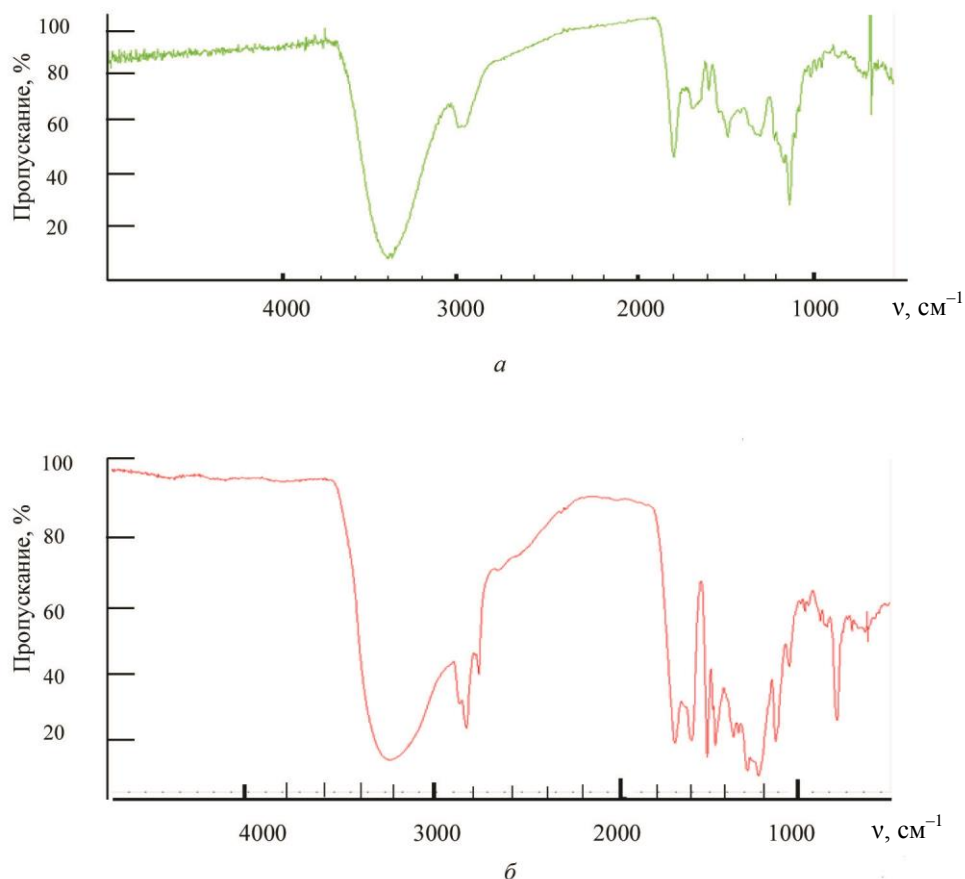


Рис. 1. ИК-спектры исходной смолы абляционного пиролиза (а) и ее фенольной фракции (б)

Fig. 1. IR spectra of the original ablative pyrolysis resin (a) and its phenolic fraction (b)

Особенности строения углеводородного скелета веществ, входящих в состав полученных пирогенных смол, можно выявить методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Недавно для пиролизных смол была предложена методика количественной оценки вклада отдельных типов протонов в суммарную площадь всех пиков [11]. Для этого авторы разделили диапазон  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра на ряд областей, каждая из которых имеет химический сдвиг, характерный для определенного типа протонов (ароматических, алифатических, фенольных и др.). Затем вычислили относительный вклад площади пика каждой области в суммарную площадь пиков  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра.

Аналогичная процедура была выполнена для  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра фенольной фракции смолы абляционного пиролиза (рис. 2). Результаты определения относительного содержания различных типов протонов в фенольной фракции смолы представлены в табл. 1.

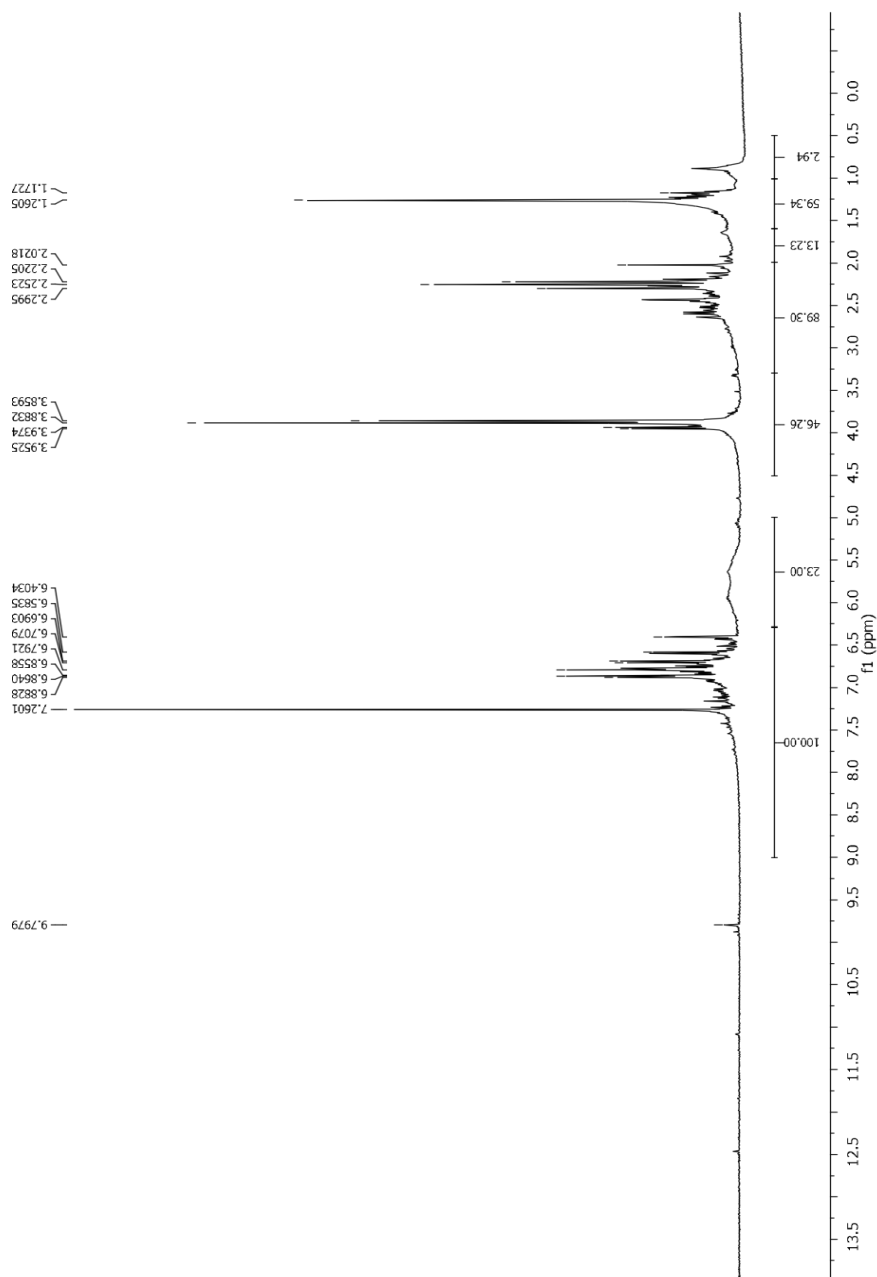


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр фенольной фракции смолы абляционного пиролиза ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц)  
 Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of phenolic fraction of ablative pyrolysis resin ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

Таблица 1

Относительное содержание (%) различных типов протонов  
 в фенольной фракции смол абляционного и традиционного пиролиза

Тип протонов	Химический сдвиг $\delta$ , м.д.п.	Абляционный пиролиз	Традиционный пиролиз
Ароматические	6,5...9,0	29,6	35,8
Фенольные	5,0...6,5	6,8	5,8
Ar-CH <sub>2</sub> -Ar	3,3...4,5	13,9	17,2
$\alpha$ -CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> и CH	2,0...3,3	26,7	18,9
$\beta$ -CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH и $\gamma$ -CH	1,0...2,0	22,0	18,5
$\gamma$ -CH <sub>3</sub>	0,5...1,0	0,9	3,6

Следует отметить, что содержание водорода у  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -атомов углерода пропановой цепочки для выделенных фенолов смолы абляционного пиролиза примерно в 1,5 раза выше, чем в смоле традиционного пиролиза. Исключением является  $\text{CH}_3$ -группа в  $\gamma$ -положении, содержание которой невелико и количественная оценка требует дополнительного подтверждения.

Рассмотрение  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров фенольных экстрактов (рис. 3) показывает следующее: в смоле абляционного пиролиза в области, отвечающей за карбонильные группы (215,0...166,5 м.д.п.), отсутствуют сигналы, характерные для углерода карбонильной группы, в то время как в смоле традиционного пиролиза в этой области наблюдаются слабые сигналы. Спектр смолы традиционного пиролиза имеет интенсивные сигналы, характерные для ароматической части (166,5...95,8 м.д.п.), а в смоле абляционного пиролиза в этой области – слабые сигналы. Высказанное выше предположение о значительном содержании алифатических групп в смоле абляционного пиролиза подтверждается интенсивными сигналами в области 95,8...0,0 м.д.п. в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах [8].

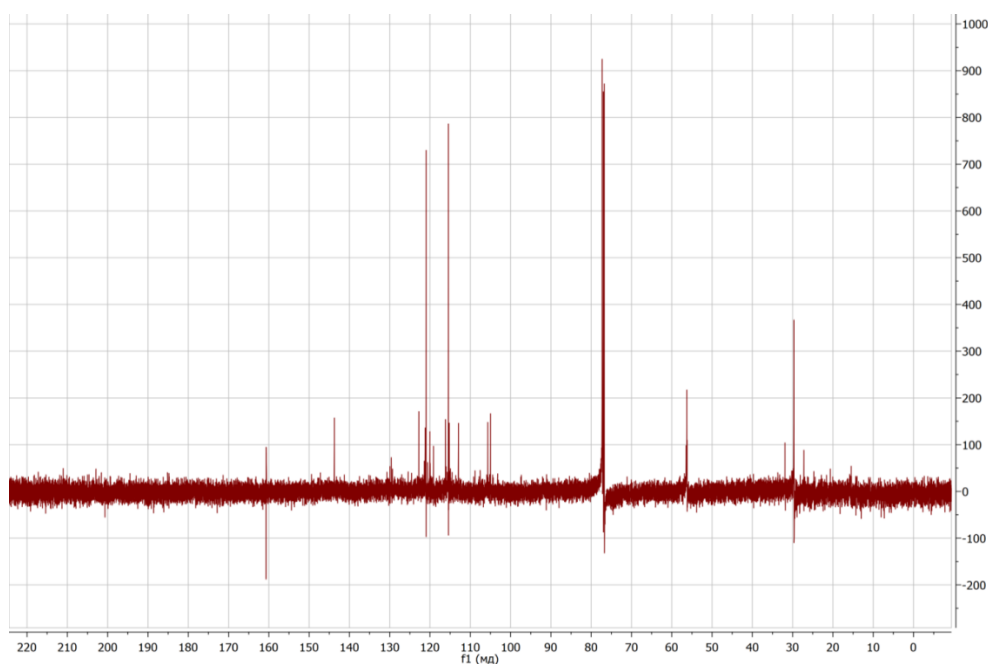


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР – спектр фенольной фракции смолы абляционного пиролиза ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)

Fig. 3.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of phenolic fraction of ablative pyrolysis resin ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)

Состав пирогенных смол обычно определяют методом ГЖХ-МС, данные которого показывают, что они состоят из нескольких десятков веществ, каждое из которых вносит сравнительно небольшой вклад в состав.

Из хроматограммы, приведенной на рис. 4, видно, что фенольная фракция представляет собой сложную смесь индивидуальных соединений. Их строение было установлено сравнением с библиотечными спектрами, имею-

щимися в базе данных масс-спектрометра. Полученные результаты представлены в табл. 2. (номер пика в табл. 2 соответствует номеру пика на хроматограмме рис. 4).

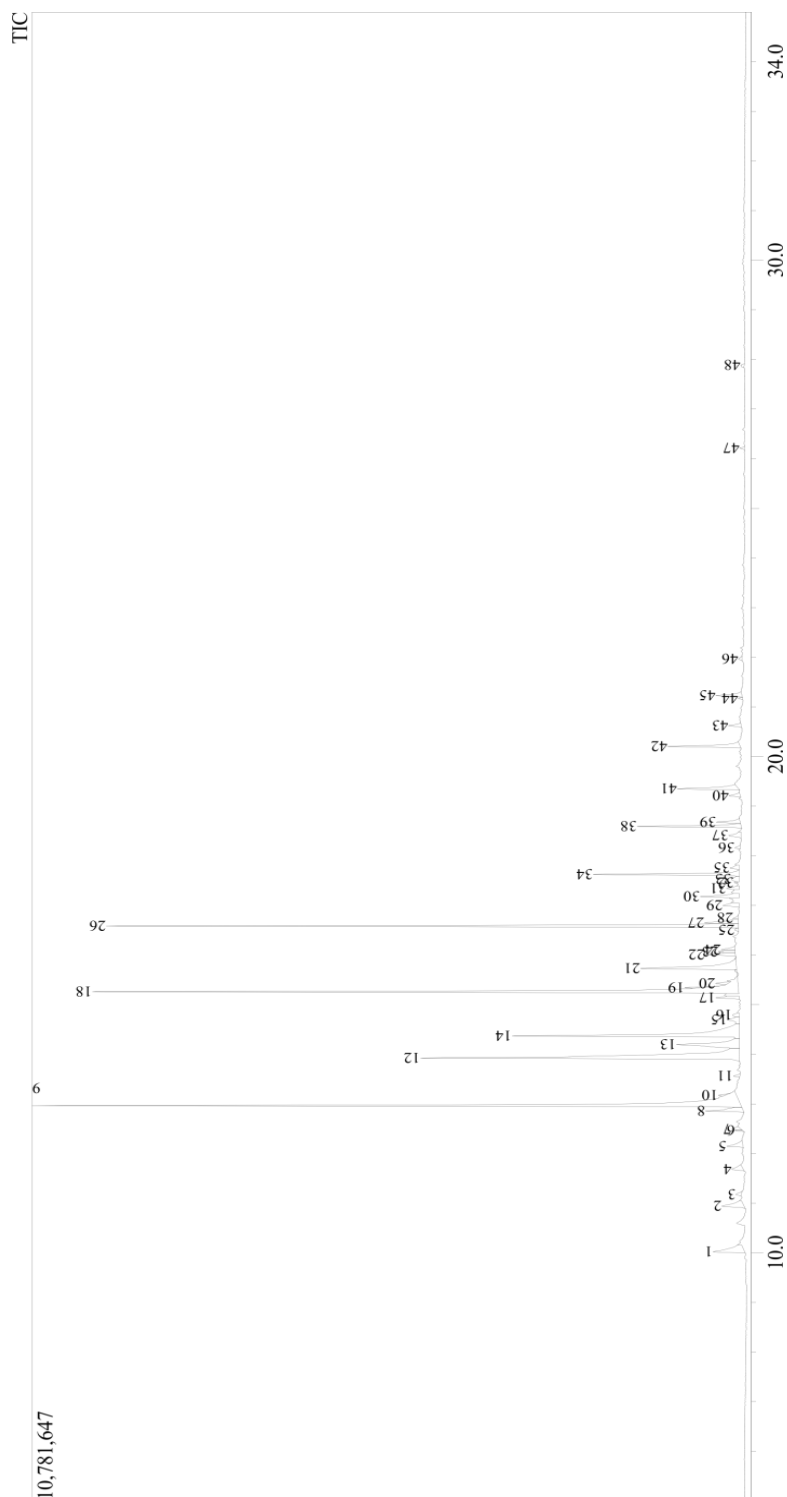


Рис. 4. Хроматограмма фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины  
Fig. 4. Chromatogram of phenolic fraction of wood ablatives pyrolysis resin

Таблица 2

## Химический состав фенольной фракции смолы абляционного пиролиза

Номер пика	Время выхода, мин	Площадь пика, %	Высота пика, %	Название вещества
3	11,174	0,2	0,2	2-Метоксифенол
8	12,859	1,1	1,0	Креозол
9	12,965	18,7	19,7	Пирокатехин
12	13,925	12,1	8,9	2,3-Дигидрокситолуол
13	14,196	3,2	1,7	2-Ацетилрезорцин
14	14,371	7,8	6,2	3,4-Дигидрокситолуол
18	15,261	16,4	17,9	2,6-Диметоксифенол
21	15,730	3,7	2,7	4-Этилпирокатехин
26	16,584	12,9	17,5	1,2,3-Триметоксибензол
30	17,177	1,2	1,0	Ацетованилон
34	17,625	3,0	4,0	4-Этил-сирингол
38	18,592	2,2	2,9	2,6-Диметокси-4-(2-пропенил)-фенол
41	19,351	1,5	1,7	4-Гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид
42	20,203	1,7	2,0	1-(4-Гидрокси-3,5-диметоксифенил)-этанол

В табл. 2 представлены только пики, имеющие на хроматограмме интенсивность более 1 %. Обращает внимание то, что почти все вещества, кроме 26, являются фенолами. Вещество 26, по нашему мнению, с большой вероятностью может быть 4-метил-2,6-диметоксифенолом или одним из его изомеров. Отсутствие масс-спектра 4-метил-2,6-диметоксифенола в базе данных NIST приводит к тому, что программное обеспечение приписывает масс-спектр соединения 26 к 1,2,3-триметоксибензолу [12]. Для соединения 26 нами зарегистрированы направления фрагментации, которые близки направлениям фрагментации креозола (4-метил-2-метоксифенола).

Необходимо отметить низкую интенсивность пика гваякола (соединение 3), который обычно является одним из основных продуктов пиролиза древесины хвойных пород. В нашем случае, когда пиролизу подвергается древесина березы, основным компонентом смолы пиролиза является вещество 18 (2,6-диметоксифенол) [10].

### Заключение

Изучен химический состав фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины березы. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии показано, что абляционная смола, в отличие от смолы традиционного пиролиза, имеет повышенное содержание алифатических групп, связанных с ароматическим кольцом. Методом хромато-масс-спектрометрии подтверждено, что выделенная фракция состоит только из фенолов. Обращает внимание, что фенольная фракция состоит в основном из 4-5 фенолов и может быть использована в качестве фенолсодержащего исходного сырья.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грачев А.Н. Разработка методов расчета технологии и оборудования пирога-нетической переработки древесины в жидкие продукты: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2012. 36 с.
2. Грачев А.Н., Сафин Р.Г., Хисматов Р.Г., Макаров А.А. Экспериментальные исследования скорости убыли массы древесины в процессе быстрого абляционного пиролиза // Лесн. журн. 2009. № 4. С. 116–122. (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Зорин Б.Я., Демченко Е.А., Тришин В.М., Киприанов А.И. Исследование химического состава фенольной фракции копильного препарата методом хромато-масс-спектрометрии // Лесн. журн. 2003. № 2-3. С. 107–111. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Киповский А.Я., Пилякин В.Н., Белоусов И.И., Прокопьев С.А. Роль температурно-временных факторов при ультрапиролизе древесного сырья // Лесн. журн. 2004. № 4. С. 85–92. (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Анализ термогравиметрических и кинетических данных различных видов древесного биотоплива Северо-Западного региона Российской Федерации // Лесн. журн. 2016. № 1. С. 167–182. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.1.167
6. Сумароков В.П., Володуцкая З.М., Высотская В.А., Клиньских Е.В. Методы анализа продуктов пирога-нетической переработки древесины. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1960. 252 с.
7. Уваров И.П., Гордон Л.В. Древесные смолы (синтетические продукты на основе лесохимических фенолов). М.: Гослесбумиздат, 1962. 84 с.
8. Ben H., Ragauskas A. In Situ NMR Characterization of Pyrolysis Oil during Accelerated Aging // ChemSusChem. 2012. Vol. 5, iss. 9. Pp. 1687–1693. DOI: 10.1002/cssc.201200429
9. Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries / ed. by A.A. Vertes, N. Qureshi, H. Yukawa, H.P. Blaschek. Chichester: Wiley, 2010. 584 p.
10. Garcia-Perez M., Adams T.T., Goodrum J.W., Geller D.P., Das K.C. Production and Fuel Properties of Pine Chip Bio-oil/Biodiesel Blends // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21(4). Pp. 2363–2372. DOI: 10.1021/ef060533e
11. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review // Energy & Fuels. 2006, Vol. 20(3). Pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397
12. NIST Standard Reference Database Number 69 // NIST Chem Webbook. U.S. Secretary of Commerce, 2018. Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 06.12.19). DOI: 10.18434/T4D303

Поступила 06.12.18

UDC 630\*867.2

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132

**Chemical Composition of Phenolic Fraction of Wood Ablative Pyrolysis Resin\****M.Yu. Mikulintseva<sup>1</sup>, Master; ResearcherID: [G-8819-2019](https://orcid.org/0000-0001-7295-6771), ORCID: [0000-0001-7295-6771](https://orcid.org/0000-0001-7295-6771)**D.A. Ponomarev<sup>1</sup>, Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [G-9744-2019](https://orcid.org/0000-0002-1327-3687),**ORCID: [0000-0002-1327-3687](https://orcid.org/0000-0002-1327-3687)**A.N. Grachev<sup>2</sup>, Doctor of Engineering, Prof.**S.A. Pokryshkin<sup>3</sup>, Research Scientist**D.S. Kosyakov<sup>3</sup>, Candidate of Chemistry, Assoc. Prof.; ResearcherID: [N-2166-2017](https://orcid.org/0000-0001-5223-6857),**ORCID: [0000-0001-5223-6857](https://orcid.org/0000-0001-5223-6857)*

---

\*The research was carried out using the equipment of the Shared Use Equipment Center “Arktika” of the Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov.

<sup>1</sup>St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; e-mail: silvida@mail.ru, dponomarev1@mail.ru

<sup>2</sup>Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa, 68, Kazan, 420015, Russian Federation; e-mail: energolesprom@gmail.com

<sup>3</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 14, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation, e-mail: kosyakov@mail.ru

The results of chemical analysis of resin phenolic fraction of ablative pyrolysis birch wood are presented. The phenolic fraction was isolated by extraction with 10 % aqueous sodium hydroxide solution. The total yield of the phenolic fraction of ablative pyrolysis resin was 5.3 % per total condensate. The isolated alkaline extract was studied by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The data of <sup>1</sup>H NMR spectroscopy were used for quantitative analysis of inputs of definite groups of protons to the total spectrum. Therefore, <sup>1</sup>H NMR spectrum was divided into seven regions, which corresponds to the following types of protons: aromatic ( $\delta = 6.5-9.0$ ); phenolic OH ( $\delta = 5.0-6.5$ ); Ar-CH<sub>2</sub>-Ar ( $\delta = 3.3-4.5$ );  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, and CH ( $\delta = 2.0-3.3$ );  $\beta$ -CH<sub>2</sub> and CH ( $\delta = 1.6-2.0$ );  $\beta$ -CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, and  $\gamma$ -CH ( $\delta = 1.0-1.6$ );  $\gamma$ -CH<sub>3</sub> ( $\delta = 0.5-1.0$ ). Proton integral intensity was determined and its input on a proton intensities sum of all distinguished regions of <sup>1</sup>H NMR-spectra were calculated for each region. It has been found that phenolic fraction of ablation pyrolysis resin contains more aliphatic groups in comparison with phenolic fraction of conventional pyrolysis resin, while resin extract contains more aromatic groups. The GC-MS data had shown that the following phenols make the greatest contribution to the formation of ablation pyrolysis resin: 1,2-dihydroxybenzene, 4-methyl-2,6-dimethoxyphenol and 2,6-dimethoxyphenol. Insignificant formation of guaiacol is explained by deciduous wood taken for pyrolysis. IR spectroscopy had shown that pyrolysis resins contain phenolic, alcohol, and carbonyl functional groups and aromatic compounds. The fraction isolated by alkaline extraction contains a significant amount of phenols, which allows its modification for the purposes of obtaining marketable products.

**For citation:** Mikulintseva M.Yu., Ponomarev D.A., Grachev A.N., Pokryshkin S.A., Kosyakov D.S. Chemical Composition of Phenolic Fraction of Wood Ablative Pyrolysis Resin. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2019, no. 3, pp. 132–142. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132

**Keywords:** ablative pyrolysis, birch wood, phenolic fraction, NMR spectroscopy, IR spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry.

#### REFERENCES

1. Grachev A.N. *Development of Methods for Calculating the Technology and Equipment of Pyrogenic Processing of Wood into Liquid Products*: Dr. Eng. Sci. Diss. Abs. Kazan, 2012. 36 p.
2. Grachev A.N., Safin R.G., Khismatov R.G., Makarov A.A. Experimental Research of Rate of Wood Mass Decrease in Quick Ablative Pyrolysis. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2009, no. 4, pp. 116–122.
3. Zorin B.Ya., Demchenko E.A., Trishin V.M., Kiprianov A.I. Chemical Composition Investigation of Smoker Phenol Fraction by Chromato-mass-spectrometry Method. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2003, no. 2–3, pp. 107–111.
4. Kipovsky A.J., Palkin V.N., Belousov I.I., Prokopjev S.A. Role of Temperature and Time Factors at Ultrapyrolysis of Wood-raw Material. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2004, no. 4, pp. 85–92.

5. Mar'yandyshev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K. Thermogravimetric and Kinetic Data Analysis of Wood Biofuels in the North-Western Region of the Russian Federation. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2016, no. 1, pp. 167–182.
6. Sumarokov V.P., Volodutskaya Z.M., Vysotskaya V.A., Klinskikh E.V. *Methods of Analysis of Wood Pyrogenetic Products*. Moscow, Goslesbumizdat Publ., 1960. 251 p.
7. Uvarov I.P., Gordon L.V. *Wood Resins (Synthetic Products Based on Forest Chemical Phenols)*. Moscow, Goslesbumizdat Publ., 1962. 84 p.
8. Ben H., Ragauskas A. In Situ NMR Characterization of Pyrolysis Oil during Accelerated Aging. *ChemSusChem*, 2012, vol. 5, iss. 9, pp. 1687–1693. DOI: 10.1002/cssc.201200429
9. *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries*. Ed. by A.A. Vertes, N. Qureshi, H. Yukawa, H.P. Blaschek. Chichester, Wiley, 2010. 584 p.
10. Garcia-Perez M., Adams T.T., Goodrum J.W., Geller D.P., Das K.C. Production and Fuel Properties of Pine Chip Bio-oil/Biodiesel Blends. *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21(4), pp. 2363–2372. DOI: 10.1021/ef060533e
11. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20(3), pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397
12. NIST Standard Reference Database Number 69. *NIST Chem Webbook*. U.S. Secretary of Commerce, 2018. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 06.12.19). DOI: 10.18434/T4D303

Received on December 06, 2018

---