

УДК 547.992.3

КАРБОНИЗАЦИЯ ЛИГНИНА В ПРОЦЕССЕ ПРОГРАММИРУЕМОГО НАГРЕВА

Д. А. ПОНОМАРЕВ, С. В. ШЕРГИНА, И. М. ЛУКАШЕНКО,
Г. А. КАЛИНКЕВИЧ

Ленинградская лесотехническая академия
Московская сельскохозяйственная академия

Данные по образованию летучих продуктов при термодеструкции лигнина необходимы для изучения как карбонизации лигнина, так и устойчивости древесных материалов к горению. Современные аналитические методы позволяют достаточно быстро определять состав сложной смеси продуктов пиролиза лигнина [5, 7]. Однако в работах, выполненных методом газожидкостной хроматографии, пиролиз предшествовал анализу, что исключало возможность определения температурных интервалов образования продуктов термодеструкции.

В настоящей работе применен метод пиролитической масс-спектрометрии [3], позволяющий одновременно производить пиролиз лигнина и анализ выделившихся газов. Образец лигнина ели, выделенного механическим размолом, массой ~ 10 мг загружали в кварцевую лодочку и помещали в пиролитическую ячейку, соединенную с масс-спектрометром МХ-1303. Нагрев производили со скоростью 10° в минуту, съемку спектров осуществляли через каждые 30°. Продукты пиролиза идентифицировали по пикам характеристических ионов. В продуктах пиролиза обнаружены H_2 (m/e 2), H_2O (10), CO_2 (44), CH_4 (16). Ароматические углеводороды и одноатомные алкилфенолы определяли как сумму интенсивностей пиков характеристических ионов m/e 77, 78, 91, 92 и m/e 94, 107, 108, 122 соответственно. Определить однозначно содержание оксида углерода не удалось, вероятно, из-за наложения пиков молекулярных ионов CO и N_2 .

Полученные данные представлены на рис. 1 и 2 в виде зависимостей соответствующих ионных токов от температуры.

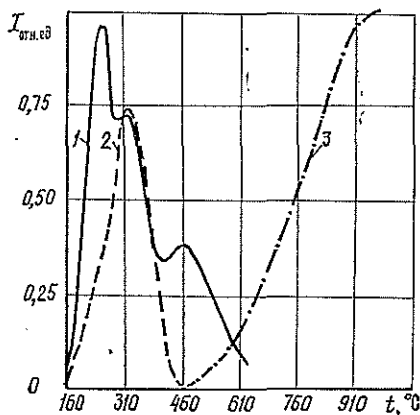


Рис. 1. Кривые выделения летучих продуктов пиролиза лигнина, выделенного механическим размолом: 1 — вода; 2 — диоксид углерода; 3 — водород

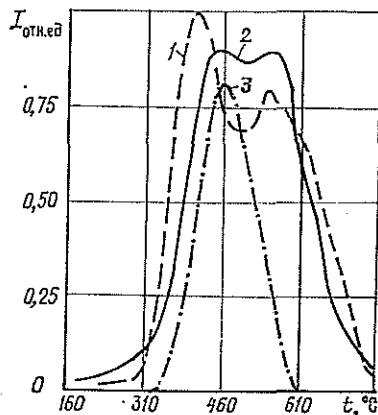


Рис. 2. Кривые выделения летучих продуктов пиролиза лигнина, выделенного механическим размолом: 1 — метан; 2 — ароматические углеводороды; 3 — фенолы

Из данных по выделению воды можно сделать вывод о наличии трех типов дегидратационных процессов, имеющих максимальную интенсивность при 250, 310 и 460 °С. Ранее [1] было установлено, что в области температур 150...260 °С резко снижается содержание алифатических гидроксильных групп в лигнине. На основании этих данных мы считаем, что первый пик на кривой выделения воды с максимумом 250 °С отвечает дегидратации за счет алифатических гидроксильных групп. Сравнивая

площадь рассматриваемого пика с общей площадью под кривой выделения воды, можно приблизительно оценить, что 40 % воды выделяется указанным образом. Второй и третий пики на кривой дегидратации отвечают конденсационным процессам. Размытая форма этих пиков указывает на то, что выделение воды при дальнейшей карбонизации лигнина идет за счет нескольких реакций, протекающих в достаточно широком интервале температур. После завершения выделения воды дальнейшая перестройка углеродного скелета в карбонизованном остатке связана с образованием ароматических структур за счет дегидрирования алифатических боковых цепей. Выделение водорода начинается при 550 °С и продолжается вплоть до 900 °С.

Известно, что в формуле лигнина Фрейденберга карбоксильной группы нет, однако некоторые авторы [4, 6] указывают на наличие этой группы в лигнине Бьеркмана, близкого по методу выделения к лигнину механического размола. При нагревании лигнина происходит декарбонилирование с выделением диоксида углерода. В методе пиролитической масс-спектрометрии пироллиз образца протекает в вакууме, следовательно, без кислорода воздуха, поэтому декарбонилирование — один из наиболее вероятных путей образования CO₂. Выделение диоксида углерода происходит в интервале 180...430 °С с одним максимумом при 310 °С.

Термическое расщепление метоксильной группы приводит к образованию метана и протекает, по нашим данным, с наибольшей скоростью при 430 °С. Ранее Вуори и Бреденбергом установлено [8], что расщепление простой эфирной связи в анизоле идет в интервале температур 350...400 °С. Термодеструкция алкилариловых эфиров должна одновременно приводить к образованию метана и фенолов. В нашем случае температура максимума выделения фенолов 460 °С близка к температуре максимума выделения метана. Второй максимум на кривой выделения метана не представляется возможным однозначно приписать какому-либо процессу.

Имеются сведения, что при термической деструкции анизола образуются ароматические углеводороды [2, 8]. В нашем случае ароматические углеводороды выделяются в интервале температур 310...730 °С с двумя плохо разрешенными максимумами при 430 и 550 °С. Первый максимум мы связываем с термодеструкцией алкилариловых эфиров и образованием ароматических углеводородов по радикальному механизму через ряд промежуточных продуктов. Второй максимум связан с глубокой перестройкой карбонизованного остатка и образованием ароматических структур.

Таким образом, выполненное нами исследование дает сведения об основных реакциях образования летучих продуктов при пироллизе лигнина и их температурных интервалах. Эти данные также косвенным путем позволяют глубже понять образование карбонизованного остатка в рассматриваемом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Домбург Г. Э., Шарарова Т. Е. Процесс образования промежуточных структур при термических превращениях лигнинов // Химия древесины.—1978.— № 3.— С. 31—38. [2]. Кислицын А. Н., Савиных В. И., Латышева В. А. Исследование термораспада анизола // ЖПХ.—1972.—45, № 2.— С. 384—389. [3]. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений.—М.: Химия, 1980.— С. 280. [4]. Ekman K., Lindberg J. // Papperi ja Puu.—1960.—N 42.—P. 21. [5]. Fullerton T. J., Franich R. A. Lignin Analysis by Pyrolysis-GCMS // Holzforschung.—1983.—37.—P. 267—269. [6]. Marton J., Adler E. // Tappi.—1963.—N 46.—P. 92. [7]. Obst J. R. Analytical Pyrolysis of Hard wood and Softwood Lignins and its Use in Lignin-Type Determination of Hardwood Wessel Elements // Journ. of Wood Chemistry and Technology.—1983.—N 3(4).—P. 377—397. [8]. Vuori A., Bredenberg I. B. Thermolysis of Anisole // Finn. Chem. Lett.—1984.—N 94.—P. 89—94.

УДК 674.023.001.24

ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СОСТАВЛЕНИЯ И РАСЧЕТА ПОСТАВОВ НА ЗАГОТОВКИ ДЛЯ ОДНОСЛОЙНЫХ ЩИТОВ ПАРКЕТА

Г. Н. БЕРСТЕНЕВА

Уральский лесотехнический институт

Для производства однослойных щитов паркета все шире используют тонкомерное и низкокачественное березовое сырье. Специализация цехов и предприятий на выпуск одного вида изделий, в частности, однослойных щитов паркета, приводит к необходимости выработки заготовок одного сечения для принятого к изготовлению вида щитов. В этом случае рационально производить раскрой бревен сразу на заготовки по двум схемам (рис. 1, а):