

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОТДЕЛЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК  
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

---

В. Г. ПАНАСЮК

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНИНА  
ГИДРОЛИЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва  
1959

А-3

Экспериментальная часть диссертации выполнена  
в Институте горючих ископаемых АН СССР  
и в Днепропетровском химико-технологическом институте.

161126

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
А. Н. Киргизской ССР

В своих решениях о развитии химической промышленности майский Пленум Центрального Комитета КПСС указывает об использовании различного сырья для получения химических продуктов, причем, наряду с нефтью, газами — природными и попутными, продуктами коксохимии — говорится также об использовании различных растительных веществ, как отходов лесопереработки, так и сельскохозяйственных культур.

У нас в Советском Союзе запасы различных растительных отходов неисчерпаемы: только лишь отходов лесопереработки насчитываются миллионы тонн в год; отходов сельскохозяйственных растений, таких как хлопковая шелуха, кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга и других, запасы каких ежегодно возобновляются, насчитываются сотни тысяч тонн. Все эти растительные вещества в настоящее время эффективного применения не имеют.

Из одревесневшей растительной ткани однолетних культур или же древесины лиственных пород можно получить фурфурол, уксусную кислоту, фенолы и ряд других химических продуктов.

Некоторое количество различных растительных отходов как многолетних, так и однолетних перерабатывает сейчас наша гидролизная промышленность, но использование сырья в гидролизной промышленности не полное — гидролизно-спиртовые заводы выбрасывают до 30% переработанного сырья — гидролизного лигнина; гидролизно-фурфурольные заводы будут выбрасывать в отход около 60% переработанного сырья-целлолигнина, который в настоящее время также не применяется.

Вопросам эффективного использования этих растительных материалов посвящена данная работа. Метод переработки — термический.

В представленной работе сравниваются различные термические методы переработки растительных веществ и предложен новый, разработанный автором метод вакуум-термического разложения в среде пастообразователей.

Были проверены выходы продуктов при сухой перегонке, термическом растворении (ТР) и вакуум-термическом разложении (ВТР) в жидкой фазе.

Наиболее эффективным как по выходам продуктов, так и по их себестоимости оказался метод вакуум-термического разложения. Этот метод был в большей степени проверен по отношению к гидролизным лигнинам-хлопковой шелухи и древесному; в меньшей степени к целлолигнинам.

В последнее время автор с коллективом сотрудников разработали новый термический метод получения фурфурола из однолетних растительных отходов, остаток же сырья методом вакуум-термического разложения перерабатывается на фенолы и другие химические вещества.

Для различного вида растительного сырья, как-то: гидролизного лигнина, целлолигнина или же исходного растительного материала предложены технологические схемы их переработки, материальные потоки и баланс, а также ориентировочная калькуляция себестоимости продуктов.

### Исследование лигнина хлопковой шелухи

Из гидролизных лигнинов подвергались переработке два вида лигнина — древесины хвойных пород и хлопковой шелухи.

В литературе совершенно отсутствовали данные о характере лигнина хлопковой шелухи. Известно было только, что в составе самой шелухи и гидролизного лигнина из нее содержится весьма незначительное количество метоксильных групп, поэтому возникало два предположения: или лигнин хлопковой шелухи метоксилирован в малой степени, чем отличается от лигнинов других растений, или же самого лигнина в составе хлопковой шелухи значительно меньше, чем определяется принятыми в лабораторной практике методами (19—24% по методу Кенига).

С целью изучения были выделены лигнины из исходной шелухи, а затем из гидролизного лигнина ее.

Выделение препаратов лигнина производили спиртовым и водным растворами щелочи, а также этилен-гликолем.

Спиртовым раствором щелочи выделено всего 5% лигнина.

Водным — 2,5%, раствором NaOH лигнин экстрагируется лучше. Осажденный из щелочного раствора осадок для удаления гемицеллюлоз подвергался гидролизу в присутствии HCl.

Остаток шелухи, после выделения лигнина, подвергался гидролизу 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с целью удаления целлюлозы, и уже остаток после этого гидролиза исследовался.

Выходы веществ получены такие:

	Выделено, в %	Остаток, в %
Шелуха	—	100
Веществ, растворимых в спиртобензоле	5,6	94,4
Веществ, экстрагируемых 2,5% NaOH	53,8	40,6
Из них: осаждено при подкислении	19,54	—
осталось в водном растворе	34,26	—
Веществ, гидролизуемых 72% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —	37,67	2,93

В результате такого последовательного деления шелухи мы получили два препарата лигнинного характера: это вещество, выделенное из щелочного экстракта — «алкали-лигнин» и второе — остаток после гидролиза 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, названное «трудноэкстрагируемый лигнин».

Из водного раствора после выделения алкали-лигнина упариванием и обработкой 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получен препарат, который также исследовался.

В результате получены бали такие препараты:

Воднорастворимый препарат	— 4,57% к сухой шелухе.
Алкали-лигнин	3,56% к сухой шелухе.
Трудноэкстрагируемый лигнин	2,93% к сухой шелухе.
Всего	11,06%

Параллельно выделялся лигнин из хлопковой шелухи при экстрагировании этилен-гликолем, подкисленным 0,1% HCl. Из шелухи при этом перешло в раствор 22%. Из раствора после упаривания его и выливания в воду был выделен осадок, разделенный ацетоном на части — растворимую и нерастворимую.

Часть гликоль-лигнина, растворимая в ацетоне, представляла собой смолку темно-коричневого цвета, выход ее — 5,1% по весу исходной шелухи. Часть, нерастворимая в ацетоне, составляла 2,54% к шелухе.

Из водного раствора был выделен препарат «воднорастворимого гликоль-лигнина».

Препараты алкали-лигнина не плавкие. Препараты гликоль-лигнина — смолка плавится при 65°, воднорастворимый при 171°.

Все препараты хорошо растворимы в пиридине и ацетоне.

Анализ выделенных из шелухи препаратов лигнина представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Материал	В % на сухое вещество		
	C	H	— OCH <sub>3</sub>
Исходная шелуха	51,69	6,06	1,97
Алкали-лигнин (спиртовый раствор щелочи)	60,92	6,05	10,73
Остаток шелухи после выделения алкали-лигнина	47,36	6,11	1,22
Алкали-лигнин (водный раствор щелочи)	—	—	9,40
Трудноэкстрагируемый лигнин	56,80	4,37	13,73
Воднорастворимый алкали-лигнин	—	—	2,95
Гликоль-лигнин	57,61	6,64	12,35
Воднорастворимый гликоль-лигнин	61,63	5,18	6,18

Как видно из таблицы, все препараты лигнина содержат довольно высокий процент метоксильных групп, причем по содержанию их мало отличаются от таких же препаратов, выделенных из других растительных веществ.

Таким образом, было доказано, что лигнин в составе хлопковой шелухи метоксилирован в такой же степени, как и лигнин из других растений.

Для определения разницы между препаратами лигнина, выделенными из исходной хлопковой шелухи, а также из гидролизного лигнина шелухи, был исследован состав этих препаратов.

Вначале была проведена реакция окисления гидролизного лигнина шелухи нитробензолом в щелочной среде.

Выход продуктов окисления был равен только лишь 3%, что доказывало, что лигнин этот при гидролизе подвергался значительной конденсации.

Смесь продуктов окисления разделялась хроматографированием на бумаге. Было определено ванилина — примерно 65% и сиреневого альдегида 35% от общего количества полученных альдегидов. Этим доказано, что лигнин хлопковой шелухи состоит из тех же элементарных звеньев, что и лигнин из других растений.

Были выделены те же препараты лигнина из гидролизного лигнина, какие выделялись из исходной шелухи.

Анализ их представлен в таблице 2.

Таблица 2.

Материал	В % на сухое вещество		
	С	Н	—ОНз
Гидролизный лигнин	59,33	6,22	2,95
Алкали-лигнин (спиртовая щелочь)	60,09	6,95	3,27
Алкали-лигнин (водная щелочь)	59,03	5,12	3,12
Остаток лигнина после щелочной экстракции и гидролиза 72% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59,30	5,25	3,75
Гликоль-лигнин	57,62	7,35	10,35

За исключением препарата гликоль-лигнина, все остальные препараты содержат невысокий процент метоксильных групп. Очевидно, при щелочной варке материала, уже подвергавшегося гидролизу, метоксильные группы легко отщепляются. При гликолизе гидролизного лигнина метоксильные группы не отщепляются, поэтому содержание их высокое.

Препараты лигнина из гидролизного лигнина значительно более конденсированы, чем выделенные из исходной шелухи, что доказывается трудностью их выделения, неплавкостью препаратов, слабой растворимостью.

## Сравнение термических методов переработки гидролизных лигнинов

Были проверены три различных термических метода переработки гидролизных лигнинов хлопковой шелухи и древесины хвойных пород: обыкновенная сухая перегонка, термическое растворение и вакуум-термическое разложение.

Процесс при методе вакуум-термического разложения проходит так: мелкоизмельченный воздушно-сухой гидролизный лигнин замешивался в пасту с каким-нибудь маслом или смолой в отношении 1:1,5 при нагревании. Набухшая паста загружалась в реторту и проводилась отгонка до 460° при давлении, равном 40—60 мм ртутного столба.

Результаты опытов представлены в таблице 3.

Таблица 3.

### ВЫХОДЫ

продуктов из гидролизных лигнинов при различных методах термической переработки

Л и г н и н п р о ц е с с	Выход в % на сухой лигнин			
	угли- стого оста- ка	смолы	пирогенетической воды	газа и потерь
1. Сухая перегонка: шелухи	53,5	12,1	16,0	18,4
древесины	52,8	9,2	28,5	9,5
2. Термическое растворение шелухи	48,8	23,5	7,2	20,5
древесины	54,3	18,4	10,8	16,5
3. Вакуум-термическое разложение: шелухи	49,2	38,0	4,4	8,4
древесины	54,2	30,0	8,7	7,1

Сравнивая выходы продуктов, полученные при различных процессах, видим, что лучшие выходы наиболее ценной части — смолы получаем из лигнинов при вакуум-термическом разложении. Увеличение выхода смолы происходит при одновременном снижении выходов пирогенетической воды и газов. Углистого остатка почти при всех термических методах и независимо от вида лигнина получаем примерно одинаковое количество.

Если сравнивать два лигнина — многолетний и однолетний, видим, что легче подвергается термическим воздействиям гидролизный лигнин однолетнего растения — хлопковой шелухи. Это можно объяснить только тем, что лигнины однолетних растений обладают менее конденсированной молекулой.

Из состава смол выделялась фракция с температурой кипения до 230° и исследовался ее состав.

Групповой состав фракций смолы, получаемых при различных термических процессах и из различного лигнина, представлен в таблице 4.

Таблица 4.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ

фракции смолы до 230° из различного лигнина при разных процессах

Процесс Л и г н и н	В % к фракции				
	Кислых веществ	Фенолов	Основа- ний	Нейтра- льных веществ	
Шелухи:	Сухая перегонка	10,2	46,0	2,0	36,6
	Т Р	2,0	11,9	2,3	78,8
	В Т Р	2,8	43,3	2,5	51,0
Древесины:	Сухая перегонка	9,7	42,8	1,1	46,3
	Т Р	3,0	8,5	0,8	84,5
	В Т Р	10,7	39,5	6,5	43,3

Целевым продуктом, как было уже указано, являлись фенолы низкокипящие — фракции 180—225°. Выход этих фенолов из различного лигнина при разных процессах был такой:

Таблица 5.

Процесс Л и г н и н	Выход в % по весу	
	смолам	лигнина
Шелухи:	Сухая перегонка	46,0
	Т Р	11,9
	В Т Р	43,3
Древесины:	Сухая перегонка	42,8
	Т Р	8,5
	В Т Р	39,5

Наибольший выход фенолов из обоих видов лигнина получен при вакуум-термическом их разложении в среде антраценового масла, очевидно, при этом процессе происходит наиболее полное расщепление молекул лигнина с образованием фенолов.

Исследование фенолов. Фенолы выделялись из фракций смол общепринятыми методами — через феноляты с очисткой их экстрагированием и продувкой — водяным паром.

Затем очищенные легкокипящие фенолы разгонялись на фракции, определялся выход каждой фракции и характеристика их

После этого каждая узкая фракция подвергалась исследованию химического состава фенолов.

Выход фенольных фракций из лигнина хлопковой шелухи при различных термических процессах представлен на рисунке.

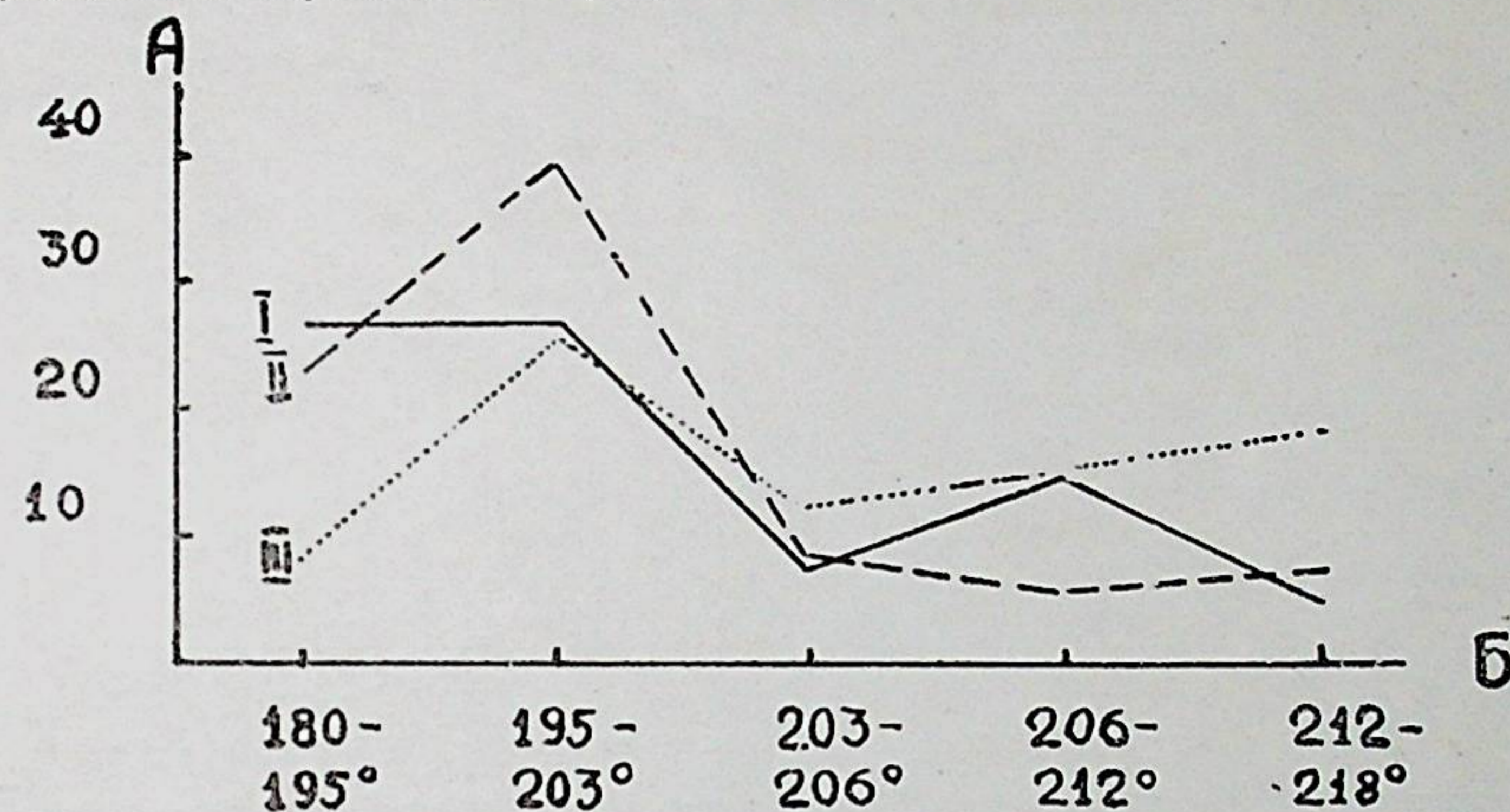


Рис. 1. Выход фенольных фракций из лигнина хлопковой шелухи при различных термических процессах. А—выход (в %), Б—фракции фенолов (в °С). Процесс: I—сухая перегонка II—ВТР, III—ТР.

Как видим, представленные на рисунке кривые совершенно идентичны. Можно отметить, что у фенолов из лигнина хлопковой шелухи преобладают крезольные фракции, выход которых увеличивается от 40% при процессе термического растворения до 65% при процессе вакуум-термического разложения.

Выход фенольных фракций из лигнина древесины при различных термических процессах представлен на рисунке 2.

Кривые разгонки легких фенолов, получаемых из лигнина древесины, также совершенно идентичны независимо от процесса, при котором были получены, но резко отличаются от таких же кривых разгонки фенолов, полученных из другого сырья лигнина хлопковой шелухи.

Для исследования характера фенолов были применены два хроматографических метода — хроматография на бумаге, причем этот метод был разработан у нас в лаборатории, а также хроматографическое разделение на адсорбенте с последующим исследованием каждой выделенной фракции и идентификацией выделенных фенолов через арилоксиуксусные производные.

Так как легкокипящие фенолы обладают слишком большой подвижностью при их хроматографировании на бумаге, необходимо было перевести их в такие производные, какие обладали бы малой

подвижностью, в результате чего эти производные разделялись бы четко на бумаге. Такими соединениями были аммиачные соли: арилсернокислого производного:

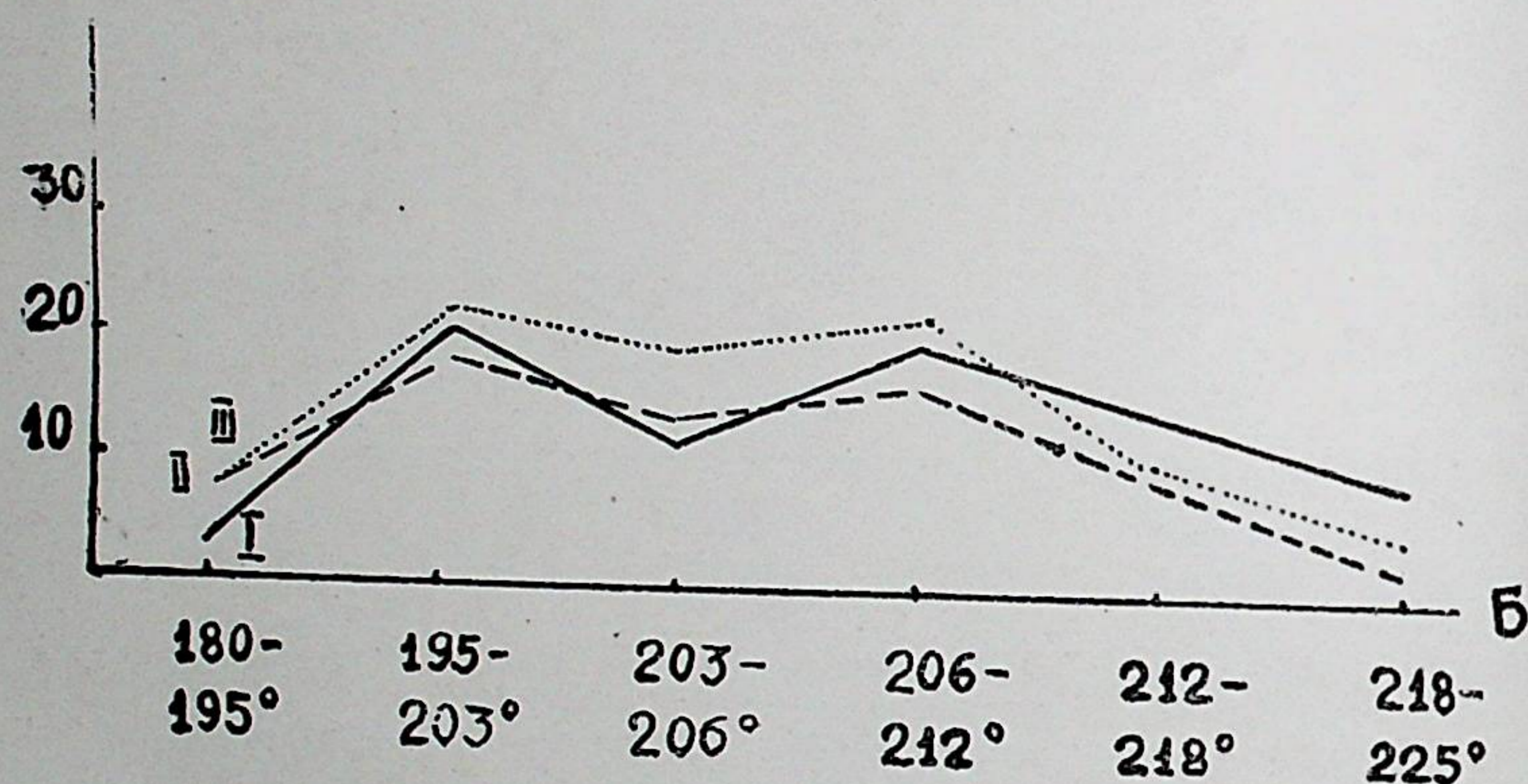
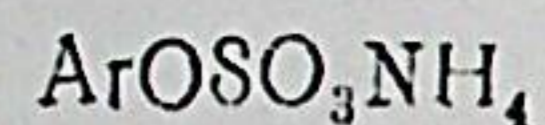


Рис. 2. Выход фенольных фракций из лигнина древесины при различных термических процессах. А — выход (в %), Б — фракции фенолов (в °С). Процесс: I — сухая перегонка, II — ВТР, III — ГР.

Все фенолы из состава каждой фракции в виде их производных хорошо разделялись на бумаге, а затем проявлялись с образованием красителей. По подвижности окрашенных пятен и, сравнивая эту подвижность с установленной нами для индивидуальных фенолов, можно было определить, какие фенолы входят в состав каждой узкой фракции.

Всего в составе легкокипящих фенольных фракций с температурой кипения от 180 до 225°, получаемых из лигнина хлопковой шелухи, и независимо от термического процесса было обнаружено восемь различных фенолов: фенол, о-, м- и п-крезолы, гваякол, м- и п-этилфенолы и 1-, 3-, 4-ксиленол (м).

В составе фракций фенолов из гидролизного лигнина древесины, также независимо от характера термического процесса, обнаружены те же восемь фенолов и, кроме того, девятый крезол (метил гваякол), который среди фенолов из лигнина шелухи выделен не был.

Соотношение между отдельными фенолами, получаемыми из различного лигнина, не одинаковое, что видно из таблицы 6.

Таблица 6.

Содержание индивидуальных фенолов выделенных из смолы ВТР различных лигнинов

Фенолы	Выход в % к сухому лигнину		Идентификация фенола
	хлопковой шелухи	древесины	
Фенсл	0,17	0,32	По пикриновой кислоте
М-крезол	4,48	Неопредел.	По тринитропроизводному
Гваякол	0,8	4,45	По трибромпроизводному
Сумма крезолов	6,65	2,25	—

Как видим, в составе легкокипящих фенолов, получаемых при вакуум-термическом разложении гидролизного лигнина хлопковой шелухи, преобладают крезолы и среди них мета-изомер.

В составе фенолов из лигнина древесины преобладает гваякол, а затем крезолы.

Данные анализа фенольных фракций на бумажной хроматограмме были проверены хроматографическим разделением на адсорбенте.

Таблица 7.

Содержание индивидуальных фенолов в фенольных фракциях из лигнина хлопковой шелухи

Фенолы	$n_{D}^{20}$	Выходы в %, % к		Температура плавления арилоксиуксусн. кислоты	
		фенолам	лигнину	Найдено	Литературн. данные
фенол	1,5420	2,7	0,23	97°	99°
о-крезол	1,5330	18,1	1,52	149—150°	151—152°
м-крезол	1,5430	36,4	3,06	99—100°	102—103°
п-крезол	1,5325	4,8	0,40	122—124°	125—126°
гваякол	1,5370	0,8	0,07	120°	121°
м-этилфенол	1,5340	6,2	0,52	77—78°	76°
п-этилфенол	1,5350	5,1	0,43	93—94°	96°
не установлены	—	17,0	1,43	—	—
не вытеснено из адсорбента	—	8,90	0,74	—	—
Сумма	—	100,0	8,40	—	—

Результаты разделения и характер обнаруженных фенолов представлены в таблице 7.

В части неустановленных фенолов через сульфопроизводное, был выделен 1, 3, 4-ксиленол (м), который идентифицирован через арилоксиуксусную кислоту.

Общий выход крезолов из лигнина хлопковой шелухи получен несколько ниже, нежели указанный в таблице 6. Объясняется это во-первых тем, что не все количество фенолов было вытеснено из адсорбента и определен их состав, а во вторых, здесь представлена общая сумма фенолов от другого опыта.

Количество легкокипящих фракций фенолов в смолах ВТР гидролизного лигнина зависит от возврата регенерата антраценового масла, как пастообразователя, в процессе.

Было отмечено, что фракция смолы до 230° после применения в качестве пастообразователя исходного антраценового масла, содержит фенолов только 18—22%. После каждого следующего оборота регенерата масла процент фенолов увеличивается и доходит после шестого и седьмого оборотов до 39—43%.

Объясняется это следующим образом. При расщеплении молекулы лигнина образуются, наряду с другими веществами, фенолы, как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные. Низкомолекулярные — с температурой кипения до 225° отбираются, высокомолекулярные остаются в регенерате. Среди высококипящих, очевидно, встречаются фенолы, обладающие длинными боковыми цепями, которые при повторном процессе подвергаются крекингу, при этом образуются легкокипящие фенолы. Подтверждение этому видим в постепенном накоплении фенолов в пастообразователе в зависимости от его оборота; так, если регенерат антраценового масла после первого оборота содержит 2,7% фенолов, так уже после седьмого оборота в процессе содержание фенолов доходит до 14,7%.

Были проведены опыты для установления, из какой части гидролизного лигнина образуются фенолы.

Гидролизный лигнин был разделен на компоненты и отдельные его части подвернуты вакуум-термическому разложению. Всего из гидролизного лигнина было выделено три составные части — лигнин, целлюлоза, смолы и воск.

При термическом процессе фенолы были получены, в основном, из лигнина, а также частично из целлюлозы. Из целлюлозы были получены фенол и п-крезол. Количество фенолов, получаемых из целлюлозы, в пересчете на исходный гидролизный лигнин составляет около 0,6%, то есть все количество фенола и п-крезола, получаемых из гидролизного лигнина надо отнести за счет целлюлозы.

При исследовании отдельных компонентов гидролизного лигнина отмечено было еще одно весьма важное обстоятельство: чистая целлюлоза при вакуум-термическом разложении в среде антраценового масла дает меньший выход жидких продуктов разложения, чем при сухой перегонке под вакуумом. Следовательно, вакуум-термичес-

ский процесс благоприятно проходит лишь у веществ, имеющих в своем составе лигнин.

### К вопросу о механизме процесса ВТР

Известно, что при проведении термических процессов переработки растительных веществ выход ценных химических продуктов зависит от условий процесса.

При первичных процессах расщепления образуется большое количество смолы, которая, подвергаясь в реторте вторичным процессам, разлагается с образованием больших количеств газа и угля, и при этом значительно снижается выход ценных химических продуктов.

Вторичные процессы зависят от многих причин: влияние раскаленных частей реторты, повышение общего давления образовавшейся паро-газовой смеси и другие.

С целью уменьшения прохождения вторичных процессов различные исследователи предлагают проводить процесс пиролиза растительных веществ в атмосфере инертных газов или же паров мало-реакционноспособных веществ, или под глубоким вакуумом. Выход ценных продуктов при этом увеличивается.

Мы предлагаем термический процесс вести в присутствии маслопастообразователя и под вакуумом.

Для проведения процесса термического разложения лигнина необходимо создать возможно более мягкие условия, чтобы снизить до минимума прохождение вторичных процессов. Кроме смолы-пастообразователя, этому способствует вакуум: образовавшиеся молекулы ценных химических веществ быстро выводятся из нагретого пространства. Создание вакуума в реторте также нарушает условия для прохождения реакций полимеризации и конденсации, сводя к минимуму парциальные давления образующихся веществ.

Сравнение выходов веществ при различных условиях термического разложения лигнина хлопковой шелухи приводится в таблице 8.

Таблица 8.

Процесс	Давление (в мм Hg)	Конечная температ. (в °C)	Продолжит. процесса (в мин.)	Выходы в % к сухому лигнину			
				угля	смолы	пирогенет. воды	газа и потерь
Сухая перегонка	Атмосферное	460	180	66,1	6,9	19,3	7,7
То же	40	460	90	48,1	17,3	15,4	19,2
Вакуум-термический процесс в антраценовом масле	40	460	90	49,2	38,0	4,4	8,4

Как видим, применение только лишь вакуума при процессе сухой перегонки уже ведет к значительному увеличению выхода смо-

лы. Но еще большее увеличение выхода этих веществ получаем при применении вакуум-термического разложения в антраценовом масле. Для изучения данного метода был проведен ряд опытов. Необходимо было выяснить, не играет ли пастообразователь только лишь механическую роль. Для этого были проведены опыты по вакуумному процессу в маслах различного химического состава, обладающих примерно одинаковой температурой выкипания. Такими маслами были — антраценовое, соляровое и автол. Если бы эти масла только предохраняли от прохождения вторичных процессов термического разложения, выходы из лигнина смолы должны были бы быть одинаковыми.

Результаты этих опытов представлены в таблице 9.

Таблица 9.

Выходы веществ при вакуум-термическом разложении лигнина в различных маслах

(Лигнина 1 часть, масла 1,5 части)

опыт	Пастообразователь	Выходы (в % к сухому лигнину)			
		угля	смолы	пирогенетической воды	газа и потерь
1.	Антраценовое масло	55,2	30,3	7,4	7,1
2.	Соляровое масло	48,9	12,3	18,4	20,4
3.	Автол	54,6	4,1	13,2	28,1
4.	Автол (регенерат опыта 3)	55,2	15,4	10,5	18,9
5.	То же опыта 4	56,0	23,8	9,8	10,4
6.	То же опыта 5	58,5	1,5	10,8	29,2

Условия проведения опытов: конечная температура 460°, давление 40 мм Hg, продолжительность процесса 90 минут.

Как видим, антраценовое масло способствует высокому выходу смолы, в присутствии же солярового масла выходы веществ почти такие же, какие получаем при сухой перегонке лигнина под вакуумом.

В присутствии автола выход смолы весьма низкий, но при обороте автола в процесс (регенерату) этот пастообразователь, очевидно, обогащаясь продуктами разложения лигнина, способствует процессу, особенно после 3-го оборота. После же 4-го оборота в процессе происходит значительный крекинг автола и выход смолы доходит до минимума.

Эти данные свидетельствуют о том, что вакуум-термический процесс нельзя отнести к процессу сухой перегонки, так как действие масел-пастообразователей не является

Проверить предположение о том, не происходит ли при процессе вакуум-термического разложения растворение лигнина в среде масел, то есть нельзя ли отнести этот процесс к уже известному термическому растворению, но только происходящему под вакуумом — экспериментально было трудно.

Известно, что при термическом растворении создается некоторое давление паров растворителя, что способствует удерживанию большей части растворителя в жидком состоянии, при повышении же температуры происходит растворение твердого топлива. При вакуум-термическом процессе такого не происходит. Косвенно доказательство отличия вакуумного процесса можно определить еще так.

При процессе термического растворения различных углеобразователей в некоторых органических растворителях происходит перераспределение водорода. Особенно этот процесс наглядно проходит в тетралине. Растворитель — тетралин является гидрирующим растворителем, отдавая водород продуктам растворения, он переходит в нафталин.

Необходимо было проверить, что происходит с тетралином при вакуум-термическом разложении лигнина в его среде.

Гидролизный лигнин хлопковой шелухи в среде тетралина подвергался вакуум-термическому разложению. Тетралин способствует хорошему выходу продуктов разложения, что видно из следующих данных:

Выход угля	— 48,64% на сухой лигнин;
смолы	— 30,1 % на сухой лигнин;
пирогенетической воды	— 7,9 % на сухой лигнин;
газа и потерь	— 13,4 % на сухой лигнин.

Условия проведения процесса — отношение лигнина к тетралину 1:1,5, давление — 60 мм Hg, отгонка до температуры 460°.

Полученная в смеси с тетралином смола разгонялась. Для исследования была взята фракция с пределами кипения 215—222°. В этой фракции определялся нафталин по пикрату — реакция отрицательная.

Таким образом, при процессе вакуум-термического разложения перераспределения водорода мы не отмечаем.

Был исследован элементарный состав пастообразователя — антраценового масла, которое участвовало в процессе вакуум-термического разложения лигнина хлопковой шелухи 7 раз, т. е. с одной и той же порцией антраценового масла было проведено 7 последовательных опытов. Каждый раз в процесс возвращалась часть масла, кипящего при температуре выше 230°.

Элементарный состав этого масла представлен в таблице 10. Содержание углерода, как это видно, снижается больше чем на 4% за счет увеличения в пастообразователе содержания кислорода,



но количество водорода не снижается, а даже несколько увеличивается после первых оборотов смолы в процесс. После шестого и

Таблица 10.

Пастообразователь	Содержание в % на органическое вещество	
	С	Н
Антраценовое масло исходное	92,88	5,82
То же после 1 оборота	91,02	6,23
То же после 2 оборота	89,90	6,10
То же после 3 оборота	89,84	6,27
То же после 4 оборота	90,12	6,08
То же после 5 оборота	89,73	6,05
То же после 6 оборота	89,08	5,87
То же после 7 оборота	88,54	5,93

седьмого оборотов количество водорода доходит почти до уровня первоначального содержания.

В таблице 11 приводится баланс водорода при процессе вакуум-термического разложения.

Таблица 11.

**Баланс водорода при процессе вакуум-термического разложения лигнина**

Введено водорода (в г)	Выведено водорода (в г)
С 100 г лигнина (5.5%) 5.5	С 150 г тяжелых фракций смоляных веществ выше 230° (6.1%) 9.15
С 150 г антраценового масла (5.8%) 8.7	С 55 г угля (2.1%) 1.15
	С 25 г масла до 230° (7.8%) 1.95
	С 10 г воды (11%) 1.10
	С 10 г газа и потерь 0.85
<b>Всего водорода—14.2</b>	<b>Всего водорода—14.2</b>

Как видим, регенерат смолы — пастообразователя даже приобретает некоторое, правда незначительное, количество водорода.

Таким образом, мы не наблюдаем при этом процессе перераспределения водорода от пастообразователя к образовавшимся веществам; водород для них поступает из состава лигнина, так как остаток — уголь — обладает невысоким содержанием водорода.

Остается предположить, что вакуум-термическое разложение происходит в зависимости от несколько иных факторов.

При рассмотрении таблицы 9 можно было отметить, что антраценовое масло способствует высокому выходу смолы из лигнина, соляровое же и автол — не способствуют. Автол, возвращенный в процесс во второй и третий раз, обогащаясь продуктами разложения лигнина, в значительной степени способствовал прохождению процесса.

При наблюдении за состоянием лигнина в пасте с различными органическими веществами было замечено, что в антраценовом и соляровом масле лигнин ведет себя неодинаково. При замесе пасты из сухого лигнина и этих масел в отношении 1:1,5 с антраценовым маслом получается однородная, темного цвета смесь, при нагревании довольно подвижная, не расслаивается, лигнин несколько набухший. В соляровом масле наблюдаем совершенно иное. Паста довольно быстро расслаивается, сверху собирается масло, цвет которого не изменяется, набухания лигнина не заметно.

Была определена зависимость вакуум-термического разложения лигнина от степени набухания его в различной среде.

Набухание лигнина в различных пастообразователях может дать нам ответ на вопрос о механизме вакуумного процесса. Проверено было набухание лигнина в антраценовом масле — фракция 230—300° и 300—360°, в соляровом масле — фракция 240—350°, трикрезоле и о-толуидине. Определение производилось по методу Фишера. Наблюдение велось при комнатной температуре и при нагревании на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12.

**Набухание лигнина хлопковой шелухи в различных растворителях**

Среда	Увеличение объема лигнина (в %) при температуре (в °С)		Примечание
	20°	100°	
Трикрезол	30	60	Некоторое растворение лигнина
О-толуидин	30	50	
Антраценовое масло, 230°—300°	25	20	Значительное растворение
Антраценовое масло, 300—360°	—	20	
Соляровое масло	Не набухает	10	То же Растворения не заметно

При проверке на отдельном опыте растворения лигнина в антраценовом масле было определено, что растворимость его равна 6,4%.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА 161625

В соляровом масле степень набухания низкая и растворения не отмечаем. Алкали-лигнин, выделенный из гидролизного лигнина, набухает так же хорошо, как и гидролизный. Набухание сопровождается частичным его растворением.

Отсюда вывод, вакуум-термическое разложение гидролизного лигнина происходит в значительной степени только лишь в средах, способствующих значительному набуханию его, а также и частичному растворению. Лигнин и пастообразователь образуют коллоидную систему, и вакуумный процесс проходит при набухании, а затем при некоторой высокой температуре с растворением твердой фазы в жидкой.

В табл. 13 приводятся результаты опытов по вакуумному процессу в зависимости от характера пастообразователя. Продолжительность опытов 90 минут, при давлении 40 мм Hg. Конечная температура 460°.

Таблица 13.

**Выходы веществ из лигнина шелухи в зависимости от состава пастообразователя**

Пастообразователи	Выходы (в % к сухому лигнину)			
	угля	смолы	пирогенетической воды	газа и потерь

**Способствующие набуханию**

Сухо-перегонная смола, фракция выше 230° (1:1,5)	50,0	32,6	7,3	10,1
Антраценовое масло (1:1,5)	55,2	30,3	7,4	7,1
То же (1:1,8)	49,2	38,0	4,4	8,4
Нафталин (1:1,5)	60,0	15,7	5,5	18,8
о-толуидин (1:1,5)	55,1	13,3	15,3	16,3
Трикрезол (1:1,5)	48,0	22,0	12,0	18,0
β-нафтол (1:1,5)	48,2	33,3	7,4	11,1

**Не способствующие набуханию**

Соляровое масло (1:1,5)	48,9	12,3	18,4	20,4
Автол (1:1,5)	54,6	4,1	13,2	28,1
Мазут (1:1,5)	61,4	8,0	8,9	21,7
Церезин (процесс до 400°)	65,9	12,5	11,4	10,2

В среде масел, способствующих набуханию лигнина, выходы смолы при термическом процессе довольно значительные — не ниже 30%. В остальных трех веществах, также способствующих набуханию, выходы смолы ниже и особенно низкий выход в присутствии толуидина — лишь 13,3%. Объяснение можно дать следу-

ющее: при вакуумном процессе, наряду с положительным фактором — набухание лигнина, должны быть и другие благоприятные факторы, как температурные пределы кипения пастообразователя, а также отсутствие функциональных групп, которые могут давать химические соединения с продуктами термического распада лигнина. Так, нафталин и трикрезол обладают невысокой температурой кипения, поэтому и выходы в их среде не так высоки. Толуидин, обладая основным характером, дает химические соединения с кислотными продуктами термического распада лигнина — уксусной и муравьиной кислотами, при распаде этих солеобразных соединений образуется повышенное количество воды и газа. Пирогенетическая вода этого опыта не обладала кислой реакцией.

В среде трикрезола выход смолы 22%. Возможно ли, чтобы такое низкокипящее вещество, да еще под вакуумом, могло способствовать процессу. Трикрезол кипит в пределах 190—203°, под вакуумом же термического процесса начало кипения должно быть 110—115°, т. е. далеко до начала термического разложения лигнина. Но в действительности происходит следующее: лигнин, набухая в трикрезоле, образует с ним коллоидную систему, поэтому отгонка трикрезола из пасты происходит в иных условиях. Так, до 200° отогналось всего лишь около 30%, и отгон трикрезола продолжался до 300° и выше.

Наглядно влияние образования коллоидной системы на повышение температуры выкипания пастообразователя видно из такого опыта.

Определенное количество антраценового масла (фракция с температурой кипения 230—340°) было отогнано из реторты под вакуумом. Совершенно в аналогичных условиях была отогнана такая же навеска масла, но в присутствии лигнина, набухшего в нем. Результаты перегонки представлены на рисунке 3.

При рассмотрении кривых отгонок видим, что одно антраценовое масло в присутствии вакуума выкипает до 260° уже на 57%, отгонка его заканчивается при 300°. Но если масло с лигнином образует коллоидную систему, характер кривой разгонки совершенно меняется, и при температуре наиболее интенсивного термического разложения лигнина (280—400°) масло еще остается, что способствует хорошим выходам смолы из лигнина.

При соляровом масле кривая отгонки его почти не меняется независимо от присутствия или отсутствия лигнина. Масло отгоняется до 300°, что мало сказывается на выходе вещества из лигнина.

Влияние набухания на выход смолы из гидролизного лигнина шелухи можно видеть на следующем опыте.

Навеска лигнина смешивалась с сухим β-нафтолом и вносились в реторту. Процесс проведен при давлении 40 мм Hg и до 460°. Другая навеска вносилась в расплавленный β-нафтол, нагревалась 1 час для набухания и затем была перенесена в реторту. Режим процесса тот же. Отношение лигнина к нафтолу 1:1,5.

Результаты представлены в таблице 14.

Как видим, набухание является главным фактором в процессе вакуум-термического разложения лигнина в жидкой фазе.

Таблица 14.  
Выходы веществ при ВТР в среде  $\beta$  — нафтола

П а с т а	Выходы в % к сухому лигнину			
	угля	смолы	пирогенети- ческой воды	газа
Без предварительного набухания лигнина	61,4	9,3	9,3	17,1
После набухания	48,2	33,3	7,4	11,1

Из этих данных понятно, почему процесс ВТР не применим к чистой целлюлозе. Целлюлоза в среде масел не набухает, коллоид-

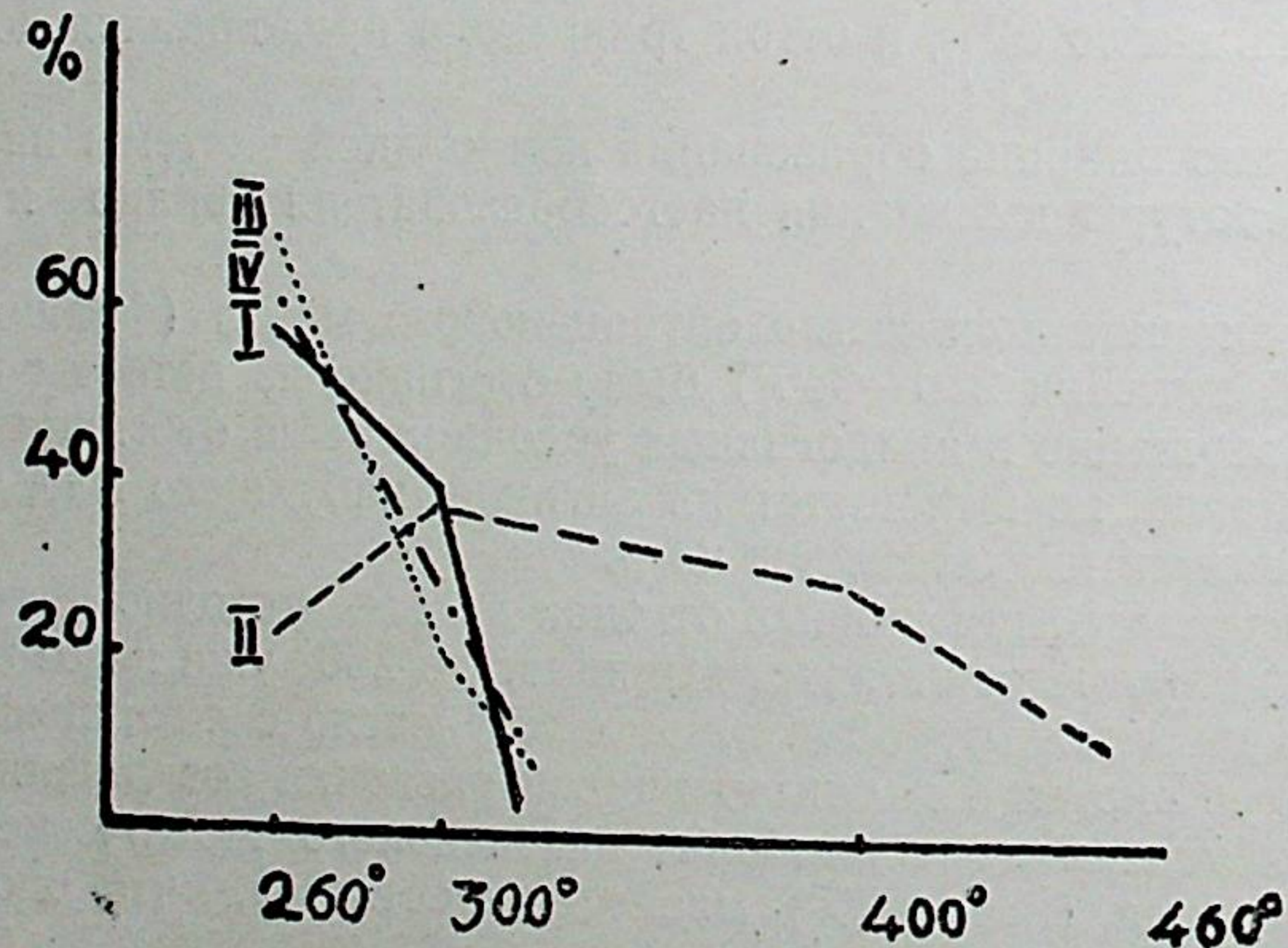


Рис. 3. Влияние процесса набухания на отгонку различных масел. I — антраценовое масло. II — антраценовое масло в присутствии лигнина. III — соляровое масло. IV — соляровое масло в присутствии лигнина.

ная система не образуется, поэтому ясно, что увеличения выхода смолы мы не получили.

Выше было указано, что фенолы, в основном, образуются при расщеплении молекулы лигнина. При этом отмечено было, что, независимо от термического метода разложения (в условиях полукокси-

ния, т. е. не выше 500°) из одного и того же растительного материала получают фенолы одинакового качественного состава. Таким образом, характер получаемых фенолов зависит только лишь от вида растительного сырья, но не от процесса. Количественный выход фенолов в зависимости от процесса различный, но качественный состав одинаков.

Молекула нативного лигнина после гидролиза значительно изменяется: происходит ее конденсация. При этом связи эфирные и полуацетальные, которые существуют между отдельными звеньями природного лигнина, в большинстве своем переходят на связи углерод-углеродные.

При конденсации молекул лигнина, очевидно, происходит и уплотнение ароматических колец, составляющих молекулу. Если у природного лигнина ароматическая часть представлена только лишь монокольчатой системой, у гидролизованного лигнина, очевидно, образуется многокольчатая система с конденсированными ядрами типа пирена, бензпирена и тому подобных.

Такая многокольчатая молекула окружена на периферии как бы бахромой из радикалов самого разнообразного характера. При термическом воздействии такая бахрома может отщепляться или же конденсироваться еще в большей степени.

Если термический процесс проводится в мягких условиях, как например, при вакуум-термическом разложении в среде настообразователя, тогда из таких боковых радикалов образуется значительное количество фенолов и других химических продуктов. При этом конденсированная часть образует уголь. При жестких условиях термического процесса получаем больше угля и газа.

Конденсирование молекулы лигнина определенного вида растения при его гидролизе происходит с образованием периферийных радикалов одинакового типа, почему независимо от характера термического процесса, получаем одинаковые по качественному составу фенолы.

Количество получаемых химических продуктов из гидролизованного лигнина зависит от метода термической переработки, а качественный состав — от характера боковых радикалов конденсированной молекулы лигнина.

#### Проверка лабораторных данных на ползаводских установках.

Данные лабораторных опытов были проверены на опытных установках: по лигнину хлопковой шелухи при Ферганском гидролизном заводе и по лигнину древесины при Краснодарском гидролизном заводе.

Опытная установка при Ферганском гидролизном заводе состояла из 4-х шнековых горизонтальных реторт непрерывного действия и печи для активации угля — вертикальная шахтная печь с электрообогревом, полунепрерывного действия.

Шнековые реторты для проведения процесса вакуум-термического разложения в жидкой фазе были производительностью от 0,3 до 0,5 тонн сухого лигнина в сутки или же на всех 4-х ретортах мы могли переработать 1,2—2 т лигнина.

На этих ретортах были проведены опыты по сухой перегонке и вакуум-термическому разложению гидролизного лигнина шелухи.

Результаты опытов подтвердили лабораторные исследования. Из смолы ВТР были получены такие вещества:

№№ опытов	Выход в % к сухому лигнину	
	фенолов	Бензино-лигроина
Опыт № 3	8,2	12,6
Опыт № 4	4,9	12,4
Опыт № 5	5,6	14,5
Опыт № 6	6,7	15,3

Главная задача, поставленная перед нами руководством гидролизного завода — получение хорошего качества угля-сырца для последующей его активации.

При опыте № 3 мы получили более 8% фенолов (фр. до 225°), но уголь был получен низкого качества, с небольшим содержанием летучих веществ — следовательно, мало пригодный для его активации.

При некотором снижении температуры процесса выход фенолов снизился, но уголь был получен хорошего качества.

Бензино-лигроином условно названа нейтральная часть фракции смолы до 230°. В составе бензино-лигроина имеются углеводороды, среди которых преобладают ароматические, а также значительный процент кислородсодержащих нейтральных веществ, состоящих преимущественно из альдегидов.

Уголь-сырец, получаемый из гидролизного лигнина хлопковой шелухи, подвергался активации в присутствии перегретого водяного пара при температуре 800—850°.

Полученная партия активированного осветляющего угля была проверена тут же на гидролизном заводе в ксилозном цехе в производственных условиях. Проверка дала хорошие результаты. Было установлено, что активированный уголь, получаемый из гидролизного лигнина хлопковой шелухи, обладает активностью порядка 85—90% по сравнению с углем типа «Норит», изготовленным из березы и доставляемым в Фергану из г. Перми.

Березовый уголь дефицитен и дорогой, поэтому изготовление своего активированного угля для гидролизного завода является весьма важной проблемой.

При Краснодарском гидролизном заводе была построена реторта вертикальная тарельчатая со скребками, непрерывного действия. На ней проведены были опыты по вакуум-термическому разложению гидролизного лигнина древесины в среде антраценового масла.

При этих опытах мы не преследовали цели получения и последующей активации угля. Уголь, получаемый из гидролизного лигнина древесины, изучен был в достаточной степени в лабораториях Всесоюзного научно-исследовательского института гидролизной промышленности (Ленинград). Поэтому мы интересовались только лишь фракцией смолы до 230°. Всего получено было от 5,1 до 5,60% легкокипящих фенолов. Отмечено было, что при применении регенерата антраценового масла во второй оборот выход легких фенольных фракций увеличивается почти до 7% по весу лигнина, то есть подтверждается то же, что было отмечено при лабораторных опытах. При дальнейших оборотах регенерата антраценового масла в процесс выход легкокипящих фракций фенолов еще увеличится.

\* \* \*

Выше было указано, что метод вакуум-термического разложения растительных материалов в жидкой фазе применим только в том случае, если в составе этого растительного материала имеется лигнин, способный к набуханию в среде масла-пастообразователя. Поэтому применение метода возможно расширить, кроме гидролизного лигнина, еще на целлолигнин, а также на исходное растительное вещество.

Переработка целлолигнина методом вакуум-термического разложения должна была дать нам, кроме продуктов, получаемых из лигнина, некоторое количество левоглюкозана, весьма ценного вещества для синтетических реакций\*.

При переработке исходных растительных веществ можно было получать фурфурол — основное вещество, какое намечено майским Пленумом ЦК КПСС к производству из различных растительных отходов.

Для проведения опытов по ВТР был получен целлолигнин из кочерыжки, а также из подсолнечной лузги.

Из кукурузной кочерыжки мы имели два образца целлолигнина - заводской и полученный в лабораторных условиях. Из лузги

\* Исследования по получению левоглюкозана из растительных материалов ведутся нами совместно с О. П. Головой и Я. В. Эпштейном — институт полимеров АН СССР, В. И. Сергеевой, А. И. Калниньш и П. Н. Одинцовым — институт лесохозяйственных проблем АН Лат. ССР и Н. С. Максименко — Краснодарский гидролизный завод.

мы также имели 2 образца. Все они отличались по химическому составу, имея различный остаток гемицеллюлоз; выход из исходного растительного вещества был также различный.

Результаты опытов представлены в таблице 15.

Таблица 15.

**Выходы продуктов при различных методах термического разложения целлолигнинов**

Целлолигнин и процесс	Давление в мм Hg	Выход в % на сухой целлолигнин		
		угля	жидкого дистиллята	газа и потерь
1. Из кочерыжки № 1 сухая перегонка	10 мм	31,9	48,9	19,2
2. То же ВТР	10 мм	27,5	57,5	15,0
3. Из кочерыжки № 2 сухая перегонка	6 мм	28,8	47,0	24,2
4. То же ВТР	6 мм	27,5	50,5	22,0
5. То же ВТР	70 мм	28,8	52,4	18,8
6. Из лузги № 3. сухая перегонка	6 мм	25,0	43,8	31,2
7. То же ВТР	6 мм	26,2	43,7	30,1
8. Из лузги № 4, ВТР	6 мм	25,0	53,7	21,3
9. То же ВТР	10 мм	25,1	51,0	23,9

При значительном вакууме выходы жидкого дистиллята при различных термических процессах мало отличаются.

Анализ дистиллята представлен в таблице 16.

Таблица 16.

**Химический состав дистиллятов из различных целлолигнинов**

Дистиллят опыта № (таблица 15)	Выход в % на сухой целлолигнин					
	Летучих кислот (на уксусную)	Альде- гидов	Фурфу- рола	Леву- глюкоза на	Фенолов (до 25°)	Бензино- лигрои- на
1.	0,42	—	—	5,47	2,97	16,26
2.	1,20	—	—	4,10	4,20	25,55
3.	0,57	—	—	8,10	3,40	15,50
4.	0,62	—	—	11,10	3,75	21,40
5.	0,73	—	—	7,60	3,80	19,40
6.	6,60	2,90	7,80	1,10	6,70	23,50
7.	7,70	6,40	5,70	1,65	7,40	23,65
8.	5,65	12,35	1,65	нет	7,17	22,42
9.	5,0	10,50	нет	нет	7,25	23,47

Как видно из таблицы, выходы химических продуктов из целлолигнинов разных растительных веществ весьма различны: так, из целлолигнинов кукурузной кочерыжки почти не получаем летучих кислот, отсутствуют альдегиды и фурфурол, выход фенолов 3—4%. Но из этого целлолигнина получаем левоглюкозан, особенно хороший выход его из образца № 2.

Из целлолигнина подсолнечной лузги получен значительный выход летучих кислот, альдегидов, фурфурола и фенолов, но левоглюкозана практически не получено.

Применительно для исходного растительного сырья нами был разработан новый метод непосредственного получения фурфурола и других химических веществ, названный нами «Днепропетровский термический метод».

В Советском Союзе нет своей разработанной технологической схемы непосредственного получения фурфурола из растительных отходов. Поэтому для намеченных к строительству по семилетнему плану 14 заводов намечается покупать оборудование и схему во Франции, Швеции и Италии.

Разработанная нами технологическая схема и предложенная к ней аппаратура весьма не сложны, выход же химических продуктов довольно значительный.

Принцип метода такой — измельченный растительный материал пропитывается раствором соляной кислоты 6—8% концентрации с модулем 1:1,5 и подается в шнековый гидролизер, в котором передвигается к реторте в течении 1 часа при температуре 100°. При этом гемицеллюлозная часть в значительной степени гидролизуеться. Сырье, пропитанное раствором сахаров, преимущественно пентоз, поступает в реторту непрерывного действия, в которой происходит термическая дегидратация их с образованием фурфурола. Одновременно образуется значительное количество уксусной кислоты. Остаток — на 70% лигнин — замешивается в пасту с антраценовым маслом 1:1 и подается в такую же реторту непрерывного действия, где процесс идет под вакуумом.

В результате такой переработки получены значительные выходы химических продуктов.

Выходы химических продуктов полученные в лабораторных условиях, проверялись на опытной установке. Получены данные для проектирования цеха.

Сейчас уже начато изготовление реторты промышленного типа.

По этой технологической схеме можно в местах сосредоточения растительных отходов (масло-жировые заводы, крупяные заводы, заводы по калибровке семенной кукурузы и тому подобные) строить фурфурольные цеха небольшой производительности, где можно будет получать значительное количество ценных химических веществ.

В результате проведенных исследований предлагается для различного вида растительных материалов, как: гидролизный лигнин, целлолигнин, исходное растительное сырье — технологические схемы их термической переработки с получением таких продуктов:

#### Из гидролизного лигнина

фенолов	— 6—8 % на сухое вещество;
бензино-лигроина	— 10—12% на сухое вещество;
угля активного	— 13—14% на сухое вещество.

29—34 %

#### Из целлолигнина

Левоглюкозана	— 10,0% на сухое вещество;
фенолов	— 4,0% на сухое вещество;
бензино-лигроина	— 12,0% на сухое вещество;
угля активного	— 12,0% на сухое вещество.

38,0 %

#### Из исходного растительного вещества

Фурфурола	8—12% на сухое вещество;
уксусной кислоты	5— 6% на сухое вещество;
метанола и ацетона	1,5— 2% на сухое вещество;
фенолов	4— 5% на сухое вещество;
бензино-лигроина	6— 7% на сухое вещество;
угля активного	12% на сухое вещество.

36,5—44%

Выходы химических продуктов нами указаны минимальные. Процентный выход от и до указывается в зависимости от вида сырья.

Экономический эффект термической переработки представлен ниже.

#### По гидролизному лигнину при годовой переработке 9500 тонн сухого

	Выход	Себестоимость	Прейскурантная цена
Фенолы	725 тн	1270 руб.	3000 руб.
Бензино-лигроин	1140 тн	300 руб.	600 руб.
Уголь активный	1300 тн	1221 руб.	2290 руб.

#### По целлолигнину при годовой переработке — 27000 тонн сухого

	Выход	Себестоимость	Прейскурантная цена
Левглюкозан	2600 тонн	1330 руб.	нет цены
Фенолы	1100 тонн	672 руб.	3000 руб.
Бензино-лигроин	3100 тонн	300 руб.	600 руб.
Уголь активный	3300 тонн	840 руб.	2290 руб.

#### По кукурузной кочерыжке при годовой переработке — 50000 тн сухой

Фурфурол	6000 тн	1197 руб.	6800 руб.
Уксусная кислота	2000 тн	957 руб.	4800 руб.
фенолы	2000 тн	598 руб.	3000 руб.
Бензино-лигроин	3300 тн	424 руб.	600 руб.
Уголь активный	6000 тн	478 руб.	2290 руб.

Как видим из этих данных, экономический эффект довольно значительный, капитальные затраты на строительство таких цехов могут быть возмещены весьма быстро.

## ВЫВОДЫ

1. С целью получения ценных химических продуктов из отхода гидролизной промышленности лигнина были проверены три различных термических метода: сухая перегонка, термическое растворение и вакуум-термическое разложение.

2. Предложен принципиально новый метод термической переработки растительных материалов — вакуум-термическое разложение в жидкой фазе.

3. По выходу ценных химических продуктов как фенолы и другие наиболее перспективным является метод вакуум-термического разложения.

4. Было установлено, что вакуум-термический процесс возможен только лишь в средах, способствующих набуханию в них растительного материала, и применим только лишь к таким растительным материалам, в составе которых имеется лигнин, обладающий способностью набухать в маслах.

5. Было установлено, что при различных термических процессах количественный выход фенольных фракций до 225° разный, но качественный состав фенолов зависит только лишь от вида исходного растительного сырья, но не от характера термического процесса.

6. Предложена схема термического расщепления конденсированной молекулы лигнина.

7. Вакуум-термический процесс проверен был применительно к целлолигнинам, а также к исходному растительному сырью.

8. Из целлолигнина кочерыжки при такой переработке можно, кроме фенолов, бензина-лигроина и активнго угля, получить еще левоглюкозан. Из целлолигнина подсолнечной лузги — левоглюкозан не получен.

9. Предложен новый термический метод получения фурфурола из растительных отходов.

10. Разработаны технологические схемы переработки термическим методом гидролизного лигнина, целлолигнина и исходного растительного сырья, с получением фенолов, левоглюкозана, фурфурола, уксусной кислоты, активированного угля и других продуктов.

11. Экономический эффект термической переработки различных растительных материалов разрешает проектировать и строить цехи промышленного типа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОСНОВНЫХ РАЗДЕЛОВ ДИССЕРТАЦИИ

#### ОПУБЛИКОВАНЫ В ЖУРНАЛАХ И ТРУДАХ

1. В. Г. Панасюк. Пирогенетическое разложение гидролизного лигнина. Труды ВНИЛРО, вып. 4, 1937 г.

2. В. Г. Панасюк. Характеристика лигнина гидролизной промышленности, ж. П. Х., вып. 7, 1953 г.

3. В. Г. Панасюк, Даль В. В. Панасюк Л. В. Лигнины хлопковой шелухи, ж. П. Х., вып. 11, 1955 г.

4. Те же авторы. Гидролизный лигнин хлопковой шелухи, ж. П. Х., вып. 1, 1956 г.

5. В. Г. Панасюк. Термическая переработка лигнина гидролизной промышленности. Труды ЛТА, № 75, 1956 г.

6. В. Г. Панасюк, А. И. Сандомирский, И. Е. Тимошенко. К характеристике гидролизного лигнина хлопковой шелухи, ж. «Гидролизная промышленность СССР», 1953, № 2.

7. В. Г. Панасюк, А. М. Веселовский, А. П. Овчаренко. Вакуум-термическое растворение лигнина, ж. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», 1955, № 4.

8. В. Г. Панасюк, Н. С. Максименко. Получение осветляющих активных углей из лигнина хлопковой шелухи, ж. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», 1956, № 2.

9. Те же авторы. Термическое разложение гидролизного лигнина хлопковой шелухи, ж. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», 1958, № 1.

10. В. Г. Панасюк, Л. В. Панасюк, Н. С. Максименко, Ф. С. Лапшин. Вакуум-термическое разложение гидролизного лигнина древесины, ж. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», 1959, № 7.

11. В. Г. Панасюк. Вакуум-термическое разложение гидролизного лигнина древесины в жидкой фазе. Сообщение 1, ж. П. Х., вып. 4, 1957 г.

12. В. Г. Панасюк. Вакуум-термическое разложение гидролизного

лигнина хлопковой шелухи в жидкой фазе. Сообщение 2, ж. П. Х., вып. 5, 1957 г.

13. В. Г. Панасюк. Исследование фенолов, получаемых при термическом разложении гидролизного лигнина. Сообщение 3, ж. П. Х., вып. 7, 1957 г.

14. В. Г. Панасюк. К вопросу о механизме вакуум-термического разложения гидролизного лигнина. Сообщение 4, ж. П. Х., вып. 8, 1957.

15. В. Г. Панасюк. Термическое растворение гидролизного лигнина. Сообщение 5, ж. П. Х., вып. 9, 1958.

16. В. Г. Панасюк. Сравнение различных методов термического разложения гидролизного лигнина. Сообщение 6, ж. П. Х., вып. 10, 1958.

17. Получение легких фенолов из лигнина. Авторское свидетельство № 100715, 31 мая 1955 г.

18. Способ комплексной переработки растительного сырья. Авторское свидетельство № 115665, 24 марта 1958 г. совместное с тт. Головой О. П., Калниным А. И., Максименко Н. С., Одинцовым П. Н., Сергеевой В. Н. и Эпштейн Я. В.

19. Термический способ получения фурфурола, уксусной кислоты и других химических продуктов. Авторское свидетельство № 122482, 9 июня 1959 г. совместно с тт. Труба Т. И., Репка В. П., Пясецкой Т. Ф., Панасюком Л. В. и Максименко Н. С.

20. Технологическая схема и аппаратное оформление получения фурфурола и др. химических продуктов из растительных отходов термическим методом.

Письмо Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР от 21 июля 1959 г., за № 615867 23 о решении выдать авторское свидетельство.

Авторское совместно с тт. Игнатенко Д. Г., Паткановым Е. Г., Репка В. П., Симак И. Ф. и Городецким Н. И.