

УДК 544.42:544.4

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭТАНОЛЛИГНИНОВ ПИХТЫ И ОСИНЫ

© 2019 г. О. Ю. Фетисова<sup>1</sup>, \*, Н. М. Микова<sup>1</sup>, Н. В. Чесноков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

\*E-mail: fetisova@icct.ru

Поступила в редакцию 18.12.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2019 г.

С помощью методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) исследована термодеструкция этанольных лигнинов пихты и осины при различных скоростях нагрева в инертной (аргон) среде. Для каждого из лигнинов найдены основные стадии термического разложения в условиях программируемого нагрева образцов от 298 до 1173 К со скоростями 5, 10 и 20 град/мин. Обнаружено, что при увеличении скорости нагрева происходит расширение интервала основного разложения лигнинов. Сдвиги в сторону более высоких температур составили 13.8 К для лигнина пихты и 21.1 К для лигнина из осины. При одинаковых температурах этаноллигнин из осины показал большую убыль массы по сравнению с лигнином из пихты. С помощью кинетических моделей Озавы–Флинна–Уолла, Бройдо и Редферна–Коутса проанализированы результаты термогравиметрического анализа исследованных лигнинов и рассчитаны значения энергии активации. Наиболее достоверными признаны значения энергии активации, полученные изоконверсионным методом Озавы–Флинна–Уолла для основного температурного диапазона разложения (от ~569 до ~725 К), которые составили 113 кДж/моль для этаноллигнина из пихты и 106 кДж/моль для этаноллигнина осины.

*Ключевые слова:* этаноллигнины, термическое разложение, термогравиметрия, кинетические характеристики, энергия активации, пихта, осина

DOI: 10.1134/S0453881119030055

Лигнин является потенциальным возобновляемым ароматическим сырьем для устойчивого развития химии и экономики углерода в будущем с получением широкой гаммы продуктов для постоянно растущих нужд энергетики, а также для крупномасштабного органического синтеза [1, 2]. Развивающиеся технологии утилизации лигнина на основе термохимических превращений, такие как быстрый пиролиз и газификация, являются перспективными методами конверсии лигнина в биохимические вещества, биоматериалы и биотопливо. Пиролиз лигнина и других древесных компонентов в процессе их термической деградации позволяет получать с хорошим выходом органические фракции с полезными ароматическими химическими веществами, и активные угли [1–3].

Несмотря на то, что во многих исследованиях были изложены результаты пиролитического превращения лигнинов различного происхождения, остаются ограниченными сведения о таких характеристиках термохимического разложения, как кинетические параметры, энергия активации

и др. [2–6]. Кинетические характеристики, полученные в результате анализа термогравиметрических данных, являются необходимыми для понимания процесса конверсии лигнина, что, в свою очередь, представляется важным условием рационального планирования и расширения области применения продуктов пиролиза. Поэтому актуальным является изучение пиролитического поведения лигнинов, выделенных из лигноцеллюлозных биомасс, с целью получения информации о кинетических закономерностях пиролиза лигнина [7–11].

Лигнины, выделенные из отходов древесной биомассы по способу обработки сырья 60%-ным водным раствором этанола в автоклаве при температуре 170–190°C [12], отличаются надежным удалением значительного содержания минеральных примесей и сопутствующих растворимых фракций органического происхождения. Это обеспечивает перспективы изучения их термохимических свойств как индивидуальных веществ.

Для исследования термохимических превращений растительных биополимеров широко применяют методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализа, позволяющие оценивать стабильность вещества в определенных температурных диапазонах и получать количественные характеристики пиролиза. Выявлению особенностей механизма конверсии лигнина при термическом воздействии способствует изучение кинетических закономерностей рассматриваемых процессов. Кинетические данные, полученные из термогравиметрического анализа, являются необходимыми для лучшего понимания процесса термического разложения лигнинов и устойчивости связей в лигнинах. Оценить основную характеристику реакции пиролиза лигнина – энергию активации – можно, анализируя данные термогравиметрического анализа.

В литературных источниках изложены многочисленные математические способы расчета кинетических параметров (кинетические модели) описания терморазложения различных лигноцеллюлозных материалов. В кинетических исследованиях пиролиза древесины наиболее часто используют модели Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) [13, 14], метод Бройдо [15], а также модель Коутса–Редферна [3, 14].

Модель Озавы–Флинна–Уолла является одной из наиболее универсальных и информативных кинетических моделей. Этот метод позволяет рассчитывать энергию активации без знания порядка реакции, что, несомненно, облегчает задачу исследователя. Однако эта модель предполагает проведение термогравиметрического изучения при нескольких разных скоростях нагрева, что в свою очередь, усложняет процесс анализа. При этом из всех кинетических параметров однозначно определяется только энергия активации.

Метод Бройдо способен оценить энергию активации по результату анализа при одной скорости нагрева. Однако эта модель имеет ограничения, заключающиеся в том, что в расчетные формулы заложен первый порядок одной из более независимых параллельных термодеструктивных реакций.

Модель Коутса–Редферна также позволяет рассчитать энергию активации по одной скорости нагрева. Кроме того, к несомненному достоинству этого метода можно отнести возможность определения как энергии активации, так и порядка реакции.

Использование нескольких математических подходов для определения энергии активации термического разложения лигнинов обеспечива-

ет получение более надежных количественных результатов. Следует отметить, что все известные методы описания кинетики пиролиза лигноцеллюлозных биополимеров позволяют экспериментально определить только кажущиеся значения энергии активации, поскольку пиролиз каждого лигнина ввиду сложности и неоднозначности состава может включать особенности целого ряда химических реакций, сопровождаемых потерей массы.

Целью данной работы было изучение кинетических параметров процесса термического разложения этаноллигнинов пихты и осины путем сравнения различных моделей расчета – моделей Озавы–Флинна–Уолла, Бройдо и Коутса–Редферна.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований были выбраны этаноллигнин пихты (ЭЛП) и этаноллигнин осины (ЭЛО). Гранулометрический состав древесины соответствовал фракции с размером частиц 0.05–0.1 мм. Данные об элементном составе исследуемых образцов представлены в работе [16].

Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA 449 F1 Jupiter (“NETZSCH”, Германия). Термодеструкцию образцов лигнина выполняли в аргоне в интервале температур от 298 до 1173 К при скорости потока защитного и продувочного газов 20 и 50 мл/мин соответственно. Образцы нагревали в динамическом температурном режиме в корундовых тиглях. Результаты измерений обрабатывали с помощью пакета программ “NETZSCH. Proteus Thermal Analysis.5.1.0”, поставляемого с прибором.

Кинетические характеристики определяли на основе ТГ-данных при трех скоростях нагрева – 5, 10 и 20 град/мин.

Кинетику термодеструкции лигнинов обеих пород древесины анализировали на основе полученных термогравиметрических данных с использованием кинетических моделей Озавы–Флинна–Уолла, Бройдо и Коутса–Редферна. Расчеты выполняли в программе Excel 2007. Стандартное отклонение при определении энергии активации ( $E_a$ ) составляло  $\pm 1.5$  кДж/моль.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа термограмм этаноллигнинов, выделенных из осины и пихты, соответствуют доле подвергнувшегося распаду вещества при скорости нагрева 10 град/мин, начиная от температуры 523 К, представлены в табл. 1. Как видно

**Таблица 1.** Основные диапазоны термораспада лигнинов при скорости нагрева 10 град/мин

Образец лигнина	Распавшееся вещество, %													
	температура, К													
	523	573	623	673	723	773	823	873	923	973	1023	1073	1123	1173
ЭЛО	5.6	13.7	25.9	45.5	54.8	58.4	61.0	62.9	64.2	65.1	65.6	66.1	66.4	66.6
ЭзП	5.2	11.4	22.4	39.4	49.7	53.9	56.8	59.1	60.7	61.8	63.1	63.1	63.5	63.8

из приведенных данных, разложение исследованных лигнинов происходит в широком диапазоне температур и в основном завершается при 1073 К. Этаноллигнины осины и пихты имеют разные показатели убыли массы при одинаковых температурах, причем максимальная убыль массы обнаружена для лигнина из осины, и эта тенденция сохраняется вплоть до конца пиролиза.

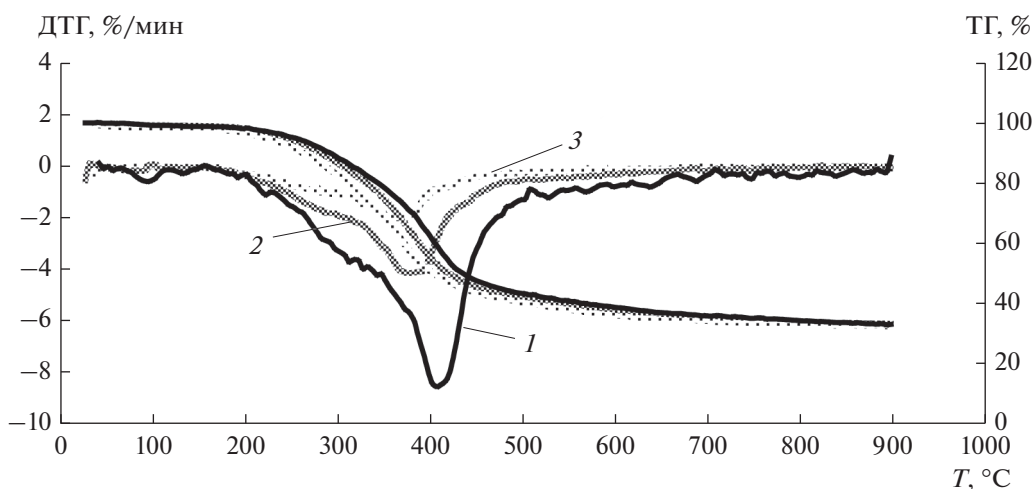
Основное разложение обоих этаноллигнинов происходит в диапазоне от 533 до 773 К – в зоне активного пиролиза. При температурах выше 673 К начинается формирование коксового остатка вследствие ароматизации структуры лигнина [17, 18].

На заключительной стадии пассивного пиролиза (вплоть до 1073 К) потеря массы по достижении этой температуры составила 63.8 и 66.1% (для ЭЛП и ЭЛО соответственно). Коксовый остаток от этаноллигнина осины на любой из стадий его формирования меньше, чем от лигнина из пихты, что может косвенно указывать на наличие меньшего количества термостабильных фракций в структуре лигнина из осины.

Термолизы лигнинов древесин в инертной среде при различающихся скоростях нагрева име-

ют схожие картины их разложения, описываемые тремя стадиями процесса. На рис. 1 в качестве примера представлены ТГ/ДТГ-профили термодеструкции этаноллигнина осины при скоростях нагрева 5, 10 и 20 град/мин. Видно, что ДТГ-кривые разложения похожи между собой и представляют широкие пики, характеристичные для лигнинов, с наличием “плеча” в интервале от 473 до ~613 К. Согласно публикации [19], в диапазоне температур 503–533 К происходит деградация пропановых боковых цепей лигнина с образованием метил-, этил- и винилпроизводных гваякола. Кроме того, при температурах  $\leq 583$  К разрушению подвергаются эфирные связи, которые имеют низкую термическую стабильность [5].

С увеличением скорости нагрева профиль кривой разложения остается прежним, но вместе с тем происходит расширение интервала основного разложения и смещение пиков на ДТГ-кривой распада лигнинов в сторону более высоких температур. Как следует из представленных в табл. 2 основных характеристик процесса термолиза, по мере повышения скорости нагрева от 5 К до 10 и 20 К на профиле ДТГ лигнина осины наблюдается наиболее заметный сдвиг основных

**Рис. 1.** Результаты термического анализа этаноллигнина осины в инертной (Ar) среде при различных скоростях нагрева: 1 – 20, 2 – 10 и 3 – 5 град/мин.

**Таблица 2.** Результаты ТГ/ДТГ-анализа этанолигнинов осины (ЭЛО) и пихты (ЭЛП), выполненного при различных скоростях нагрева ( $\beta$ )

Образец	Основной интервал разложения, К	$T_{\max}^*$ , К	ДТГ $_{\max}^{**}$ , %/мин	Остаток при 1073 К, %
Скорость нагрева 5 град/мин				
ЭЛО	553–728	642.2	–2.16	33.05
ЭЛП	529–736	658.0	–1.79	35.53
Скорость нагрева 10 град/мин				
ЭЛО	568–759	650.6	–4.17	33.93
ЭЛП	522–769	671.4	–3.71	36.62
Скорость нагрева 20 град/мин				
ЭЛО	608–730	663.3	–8.71	34.23
ЭЛП	487–778	671.8	–7.69	38.46

\*  $T_{\max}$  – температура максимума на кривой ДТГ.

\*\* ДТГ $_{\max}$  – скорость потери массы, %/мин.

максимумов убывали массы от 642.2 до 650.6 и 663.3 К соответственно. Для этанолигнина пихты соответствующие максимумы сдвинуты от 658.0 до 671.4 и 671.8 К.

Эти эффекты можно объяснить тем, что при малых скоростях нагрева процесс деструкции характеризуется селективностью – последовательным отщеплением различных функциональных групп в порядке возрастания термостойкости их связей. Из уравнения Аррениуса

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

следует, что с повышением температуры скорость реакций возрастает тем быстрее, чем выше энергия активации. Поэтому ускорение нагрева должно приводить к относительному увеличению в реакционной массе продуктов реакций с высокой энергией активации, деструкция которых, в свою очередь, требует повышенных энергетических затрат. С ростом скорости нагрева образцов лигнина увеличивается и выход угольного остатка. Можно предположить, что при повышении скорости нагрева образцов процесс деструкции начинает отставать от темпа подъема температуры, что приводит к увеличению массы угольного остатка в конце пиролиза.

Полученные результаты ТГ-анализа были использованы для расчета энергии активации ( $E_a$ ) основного периода термодеструкции (533–773 К) лигнинов с применением различных кинетических моделей – моделей Озавы–Флинна–Уолла, Бройдо и Коутса–Редферна.

#### Расчет кинетических параметров по модели Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ)

Изоконверсионный метод ОФУ – один из распространенных методов расчета кинетических характеристик процессов термодеструкции материалов по ТГ-кривым. В соответствии с теорией ОФУ, уравнение (2) для расчета энергии активации имеет вид [20]

$$\lg(\beta) = \lg\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \lg[-\ln(1-\alpha)] - 2.315 - 0.457 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Здесь степень конверсии:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_k} \quad (3)$$

где  $m_0$  и  $m$  – начальное и текущее при температуре  $T$  значения массы образца в ТГ-опыте,  $m_k$  – масса образца после завершения процесса термодеструкции.

В основе использования метода ОФУ лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении  $\alpha$  зависит только от температуры. Энергия активации термического разложения исследуемого образца определяется величиной угла наклона прямой, построенной в координатах  $\lg\beta - 1/T$  для ряда значений  $\alpha$ , при этом не требуется знания механизма (порядка) реакции.

Одним из несомненных преимуществ данной кинетической модели является отсутствие необходимости знания порядка реакции. Модель

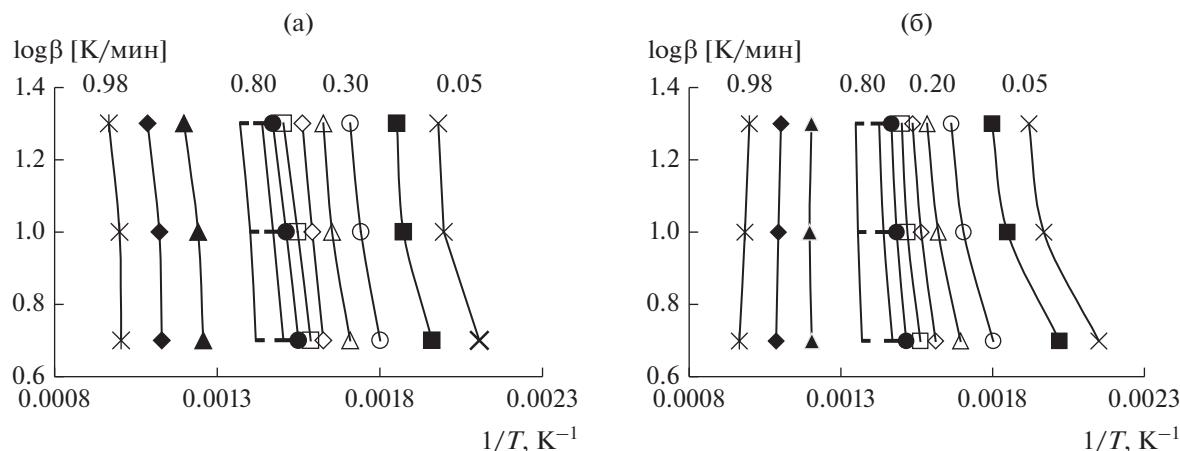


Рис. 2. Результаты кинетического исследования ЭЛО (а) и ЭЛП (б) на основе модели ОФУ. Сверху указаны значения степени конверсии  $\alpha$ .

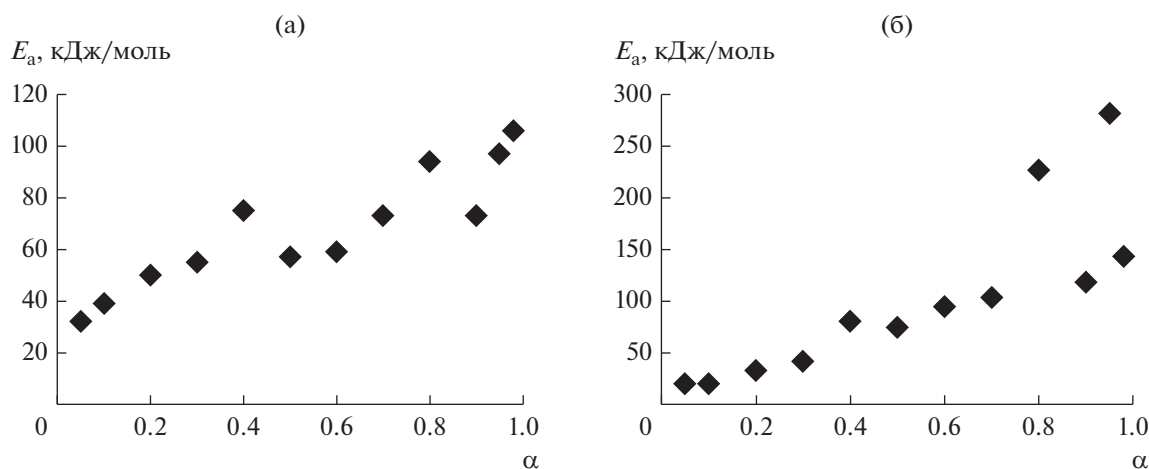


Рис. 3. Зависимость энергии активации  $E_a$  этаноллигнинов осины (а) и пихты (б) от степени конверсии  $\alpha$  лигнинного вещества на основе модели ОФУ.

ОФУ основана на использовании в расчетах данных ТГ-анализа, выполненного при различных скоростях нагрева образцов.

На рис. 2 изображены изоконверсионные линии, соединяющие точки с равной степенью превращения  $\alpha$  на экспериментальных кривых, полученных при различных скоростях нагревания образцов этаноллигнинов осины (а) и пихты (б).

Расчеты показывают, что лучшая корреляция экспериментальных данных у обоих образцов лигнина наблюдается в диапазоне степеней конверсии от 0.4 до 0.8 (коэффициент корреляции  $R^2 = 0.9856\text{--}0.9988$ ). Для обоих образцов лигнинов максимальные коэффициенты корреляции характеризуют изоконверсионные прямые при степени конверсии 0.7 ( $R^2 = 0.9993$ ,  $E_a = 73$  кДж/моль и

$R^2 = 0.9915$ ,  $E_a = 103$  кДж/моль для ЭЛО и ЭЛП соответственно).

Изменения энергии активации в зависимости от степени конверсии (рис. 3) для лигнинов осины и пихты имеют схожий характер. Как видно из графика, значения энергии активации лигнинов при высоких степенях конверсии (выше 0.9) необоснованно завышены. На основании полученных данных можно предположить, что изоконверсионные методы не позволяют рассчитывать энергию активации для степени конверсии ниже 0.1 и выше 0.9. Ранее к таким же выводам пришли в работе [21].

Наличие четко выраженных экстремумов ( $\alpha = 0.4$  и  $0.8$ ) на графике функциональной зависимости  $E_a = f(\alpha)$  для этаноллигнинов осины и пихты свидетельствует о стадийности термодеструк-

**Таблица 3.** Энергия активации  $E_a$  термодеструкции этанолигнинов осины и пихты в аргоне, рассчитанная по модели Бройдо (скорость нагрева 10 град/мин)

Образец	Температурный интервал, К	$E_a$ , кДж/моль	Степень конверсии $\alpha$	Коэффициент корреляции $R^2$
ЭЛО	323–553	32	$0.01 < \alpha < 0.13$	0.9157
	569–711	106	$0.22 < \alpha < 0.79$	0.9944
	713–973	74	$0.82 < \alpha < 0.97$	0.9646
ЭЛП	323–563	30	$0.01 < \alpha < 0.13$	0.8300
	570–725	113	$0.19 < \alpha < 0.76$	0.9849
	725–973	81	$0.79 < \alpha < 0.96$	0.9514

ции, причем их количество соответствует числу основных пиков на кривой ДТГ лигнинов (см. рис. 1). Значения энергии активации при степенях конверсии 0.1 и 0.9 следует считать экстремальными, они соответствуют различным стадиям пиролиза: начальной (стадии потери влаги) и конечной (образованию коксового остатка в конце пиролиза) [21]. Отличие величин энергии активации ЭЛО и ЭЛП при соответствующих степенях конверсии отражает различающуюся термостабильность этих лигнинов. Результаты расчетов кинетических параметров с помощью модели ОФУ показали большую термическую устойчивость этанолигнина пихты по сравнению с этанолигнином осины.

*Расчет кинетических параметров по модели Бройдо*

Уравнение, впервые полученное Бройдо, было применено им для расчета энергии активации термического разложения целлюлозы [22].

$$\ln \ln \frac{1}{y} = -\frac{E}{RT} + A, \quad (4)$$

где  $y$  – массовая доля неразложившегося вещества исследуемого образца,  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $A$  – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор).

В последние годы метод Бройдо широко используется для расчета кинетических характеристик термодеструкции, протекающей по механизму реакции первого порядка, не только целлюлозы и древесины, но и других материалов [23]. Из уравнения Бройдо следует, что энергия активации  $E_a$  определяется по углу наклона прямой, построенной в координатах  $\ln \ln(1/y) - 1/T$ .

Методом Бройдо (ур-ние (4)) для анализа ТГ-данных установлены три стадии термического разложения этанолигнинов осины и пихты. Рассчитанные величины энергии активации и соответствующие им температурные диапазоны и интервалы изменения степени конверсии представлены в табл. 3.

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, максимальными значениями корреляции обладают результаты расчета  $E_a$  применительно к основному периоду разложения от ~569 до 725 К. Поэтому значения энергии активации лигнинов, характеризующие этот период термодеструкции, можно принять за вполне достоверные.

Условием применимости метода Бройдо является первый порядок реакции разложения, что справедливо для многих полимеров (полиолефинов, полиэфиров, полиамидов, полиимидов, целлюлозы и др.). Ограничение метода состоит в использовании кинетической модели, подходящей для описания термодеструкции вещества по упрощенной мономолекулярной реакции первого порядка. Однако ввиду сложности и неоднозначности состава лигнинов ее использование для описания пиролиза менее корректно, чем для описания пиролиза, например, целлюлозы, но вполне уместно для проведения сравнительных исследований.

Следует отметить, что лигнин, в отличие от углеводов, не является индивидуальным соединением, а представляет собой сополимер ароматических мономеров близкого строения, поэтому большое значение имеет определение порядка реакции его термодеструкции.

Сведения о порядке реакции были получены с использованием метода Коутса–Редферна.

**Таблица 4.** Результаты кинетического исследования ЭЛП и ЭЛО на основе модели Коутса–Редферна (скорость нагрева, 10 град/мин)

Образец лигнина	$n^* = 0$		$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$	
	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль
ЭЛО	0.9165	62.8	0.9933	96	0.9776	141.2	0.9307	201.6
ЭЛП	0.9177	59.2	0.9811	102	0.9772	132.8	0.9301	189.4

\*  $n$  – Порядок реакции.**Таблица 5.** Значения энергии активации термолитза лигнинов в среде аргона\*

Образец	Метод ОФУ		Метод Бройдо		Метод Коутса–Редферна	
	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$
ЭЛО	73	0.9993	106	0.9944	96	0.9933
ЭЛП	103	0.9915	113	0.9849	102	0.9811

\* При расчетах использовали основной интервал разложения от ~569 до ~725 К,  $\beta = 10$  град/мин.*Расчет кинетических параметров по модели Коутса–Редферна*

Неизоконверсионный интегральный метод Коутса–Редферна широко распространен для характеристики кинетики неизотермических процессов термолитза. Он основан на следующем уравнении:

$$\ln \left[ -\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = -\left(\frac{E}{RT}\right) + \left(\frac{AR}{\beta E}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \quad (5)$$

при  $n = 1$ ,

$$\ln \left[ \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = -\left(\frac{E}{RT}\right) + \ln \left(\frac{AR}{\beta E}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \quad (6)$$

при  $n \neq 1$ ,

где  $\alpha$  – степень конверсии вещества,  $\beta$  – скорость нагрева,  $T$  – температура,  $n$  – порядок реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

По тангенсу наклона прямой  $\ln \left[ \frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$  или  $\ln \left[ \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right]$  от  $1/T$  находят энергию активации процесса.

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что наилучшая корреляция экспериментальных данных для лигнинов ( $R^2 = 0.9933$  для ЭЛО и  $R^2 = 0.9811$  для ЭЛП) достигается при использовании кинетической модели первого порядка, отвечаю-

щей мономолекулярным реакциям разложения. При этом энергия активации при высоких значениях коэффициента детерминации  $R^2$  составляет 96 и 102 кДж/моль для ЭЛО и ЭЛП соответственно. Это позволяет говорить о хороших прогностических свойствах используемой модели.

Ввиду того, что пиролиз лигнина включает целый ряд одновременно или последовательно протекающих химических реакций, сопровождаемых потерей массы, то характеристики, необходимые для количественного описания процесса пиролиза, – порядок реакции и энергию активации – следует рассматривать как эффективные (или кажущиеся) параметры.

Важно отметить, что в отдельности каждый из используемых методов определения энергии активации не всегда дает полностью удовлетворительные результаты. Основная причина тому – применение различных приближений и допущений в стремлении упростить модель расчета основных кинетических параметров. В связи с этим использование нескольких подходов для определения энергии активации термолитза этанолигнинов способствует получению более надежных количественных результатов.

В табл. 5 суммированы результаты расчета использованными в работе методами значений энергии активации процесса терморазложения этанолигнинов осины и пихты при скорости нагрева 10 град/мин. Как видно из приведенных

данных, энергия активации этанолигнина пихты, рассчитанная разными методами, больше, чем энергия активации этанолигнина осины.

Из сопоставления максимальных значений коэффициента корреляции ( $R^2$ ) следует, что наиболее достоверные кинетические характеристики основного этапа пиролиза лигнинов были получены нами с помощью метода ОФУ.

Рассчитанные значения энергии активации исследованных лигнинов осины и пихты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными других авторов [10, 24, 25].

Полученные нами ранее сведения о большей термоустойчивости ЭЛП по сравнению с ЭЛО при разложении в аргоне [16] получили дополнительное подтверждение в настоящем исследовании. Считается, что лигнины хвойных более термостабильны, чем лигнины лиственных, за счет внутримолекулярных реакций конденсации гваяцильных структурных единиц лигнинов хвойных при термообработке [24].

## ВЫВОДЫ

С использованием термогравиметрического метода анализа впервые сопоставлена термическая устойчивость этанолигнинов осины и пихты при различных скоростях нагрева в инертной среде. Показано, что при увеличении скорости нагрева образцов от 5 до 10 и 20 град/мин происходит расширение интервала основного разложения лигнинов со смещением пиков на ДТГ-кривой в сторону более высоких температур.

Наиболее существенный сдвиг основных максимумов убыли массы от 642.2 до 650.6 и 663.3 К характерен для этанолигнина осины, тогда как при таких же скоростях нагрева этанолигнина пихты на термограммах наблюдаются сдвиги соответствующих максимумов от 658.0 до 671.4 и 671.8 К.

С помощью кинетических моделей ОФУ, Бройдо и Коутса–Редферна были рассчитаны энергии активации исследованных лигнинов и полученные значения энергии активации для этанолигнина пихты составили 103, 113, 102 кДж/моль, а для этанолигнина осины – 73, 106, 96 кДж/моль соответственно.

Для выбранных условий терморазложения этанолигнинов наиболее достоверные значения энергии активации получены изоконверсионным методом ОФУ, который дает результаты расчета с большим коэффициентом корреляции.

На основании полученных результатов выдвинуто предположение, что термическое разложе-

ние этанолигнинов осины и пихты в температурном диапазоне от ~569 до ~725 К протекает, вероятно, в рамках кинетической модели первого порядка, отвечающей мономолекулярным реакциям разложения.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке базового проекта № V.46.4.2 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawamoto H. // J. Wood Sci. 2017. V. 63. P. 117.
2. Ramezani N., Sain M. // J. Polym. Environ. 2018. V. 26. P. 3109.
3. Zhao X., Liu D. // Ind. Crop. Prod. 2010. V. 32. P. 284.
4. Bernabe G.A., Kobelnik M., Almeida S., Ribeiro C.A., Crespi M.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. P. 589.
5. Hansen B., Kusch P., Schulze M., Kamm B. // J. Polym. Environ. 2016. V. 24. P. 85.
6. Domínguez J.C., Oliet M., Alonso M.V., Gilarranz M.A., Rodríguez F. // Ind. Crop. Prod. 2008. V. 27. P. 150.
7. Brebu M., Vasile C. // Cell. Chem. Technol. 2010. V. 44. № 9. P. 353.
8. Nassar M.M., MacKay G.D.M. // Wood Fiber Sci. 1984. V. 16. № 3. P. 441.
9. Sebío-Puñal T., Salvador N., López-Beceiro J., Tarrío-Saavedra J., Artiaga R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 109. P. 1163.
10. Jiang G., Nowakowski D.J., Bridgwater A. V. // Thermochim. Acta 2010. V. 498. P. 61.
11. Li L., Wang G., Wang Sh., Qin S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 114. № 3. P. 1183.
12. Weinwurm F., Drljo A., Silva T.L.S., Friedl A. // Chemical Engineering Transactions. 2014. V. 39. P. 583.
13. Damartzis Th., Vamvuka D., Sfakiotakis S., Zabaniotou A. // Bioresource Technol. 2011. V. 102. P. 6230.
14. Baroni E., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y.J., Tinoco-Navarro L.K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. P. 909.
15. Петрунина Е.А., Лоскутов С.Р., Шишикин А.С. // Лесной вестник. 2017. Т. 21. № 1. С. 54.
16. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Павленко Н.И., Чесноков Н.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 4. С. 411.



17. *Huijgen W., Telysheva G., Arshanitsa A., Gosselink R., De Wild P.* // *Ind. Crop. Prod.* 2014. V. 59. P. 85.
18. *Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D.* // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2002. V. 62. P. 331.
19. *Wittkowski R., Ruther J., Drinda H., Rafiei-Taghanaki F.* Flavor Precursors: Thermal and Enzymatic Conversions / Eds. Teranishi R., Takeoka G.R., Güntert M. Symp. Ser. Washington, DC: ACS Publications, 1992. V. 490. P. 232.
20. *Sangcheol Shin, Soo Ik Im, Nam Sun Nho, Ki Bong Lee* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 126. P. 933.
21. *de Godois Baroni É., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y.J., Tinoco-Navarro L.K.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. P. 909.
22. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
23. *Li H., Tan K., Hao Z., He G.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 105. P. 357.
24. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров. Учеб. для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
25. *Abdelouahed L., Leveneur S., Vernieres-Hassimi L., Balland L., Taouk B.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 129. P. 1201.