

УДК 674.87:66.092

DOI: 10.15372/ChUR2023438

EDN: LRWYBV

Термический анализ и пиролиз хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* Ledeb.)

С. Р. ЛОСКУТОВ, Л. К. КАЗАРЯН, Е. А. ПЕТРУНИНА, А. А. АНИСКИНА

Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН ФИЦ “КНЦ СО РАН”,
Красноярск (Россия)

E-mail: lsr@ksc.krasn.ru

(Поступила 11.08.22; после доработки 09.09.22)

Аннотация

Экстракционной переработкой хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* Ledeb.) получают продукты, используемые для производства товаров в медицинской, пищевой, парфюмерно-косметической и других отраслях. При этом послеэкстракционный остаток хвои (ПЭОХ), являясь специфическим лигноцеллюлозным сырьем, пока не находит должного (эффективного) использования для получения инновационных продуктов. С помощью метода термогравиметрии в атмосфере азота (ТГ/ДТГ) установлен ряд закономерностей термического разложения ПЭОХ. На основе результатов ТГ/ДТГ проведен анализ кинетики процесса пиролиза ПЭОХ, рассчитаны термодинамические параметры (ΔH , ΔG и ΔS). Средние значения ΔH , ΔG и ΔS составляют 246.3, 160.3 кДж/моль и 135.7 Дж/(моль · К) соответственно. По предложенному нами методу четвертой производной контура ДТГ установлена детальная “фракционность” потери массы при нагреве ПЭОХ в условиях термогравиметрического теста. Рассчитаны величины кажущейся константы скорости, указывающие на многостадийность (I–V) процесса термического разложения. По методу аналитического флэш-пиролиза ПЭОХ идентифицировано 66 продуктов пиролиза. Среди них выявлено 35 соединений, которые не встречаются в пиролизатах коры и древесины сосны и могут быть востребованы в органическом синтезе, в производстве технических и пищевых продуктов, парфюмерии, медицинских товаров и т. п. Полученные результаты являются базовыми для проектирования производства технических продуктов с повышенной добавленной стоимостью и масштабирования технологий термической обработки и пиролиза подобного растительного сырья.

Ключевые слова: хвоя, послеэкстракционный остаток, термогравиметрия, продукты пиролиза

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность комплексного использования лесных ресурсов не потеряла своей остроты. Напротив, быстрое уменьшение лесных площадей при индустриальной эксплуатации ставит задачу более эффективного использования всей биомассы дерева, утилизации древесных отходов, образующихся в процессе заготовки древесины и ее переработки на лесозаготовительных предприятиях. Особенно большие потери потенциального сырья (от 80 до 100 %, по данным [1]) образуются после рубок ухода.

Ценным сырьем для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью служит древесная зелень (ДЗ). По государственному стандарту она представляет собой хвою, листья, почки и недревесневшие побеги. Для заготовки ДЗ используют свежесрубленные деревья и кустарники на рубках главного и промежуточного пользования, а также растущие деревья в соответствии с требованиями основ лесного законодательства [2].

По данным [3], абсолютно сухая надземная фитомасса сосновых древостоев составляет от 1.64 до 3.20 т/га. В результате исследования за-

пасов фитомассы в лишайниково-зеленомошных сосняках [4] установлены запасы хвои (воздушно-сухого состояния) от 1.0 до 5.4 т/га. Приведенные данные свидетельствуют о крупнотоннажности запасов хвои как сырья для массовой переработки с целью получения различных товарных продуктов.

Во второй половине XX века было разработано большое количество способов и технологий экстракционной переработки ДЗ различных видов хвойных для производства востребованных товаров, которые обобщены в монографиях [5, 6]. Вместе с тем сведения о физико-химических свойствах послеэкстракционного остатка ДЗ, в частности хвои, и его рационального использования, весьма фрагментарны, чтобы быть основой для создания новых технологий.

Для сибирского региона, где преобладает заготовка древесины сосны, хвоя как “круглогодичный ресурс” является крупнотоннажным лесохимическим сырьем и довольно широко используется для получения ряда продуктов путем экстракционной переработки – эфирного масла, бальзамов для ванн, косметической продукции (скрабы, лосьоны) и др. [7].

Как показывают литературные данные, в последнее десятилетие получили развитие исследования, направленные на создание технологий утилизации хвои с целью производства новых продуктов: биотоплива, индивидуальных компонентов пиролиза, биологически чистых композиционных материалов, а также различных продуктов биотехнологической переработки [8–12].

Базовыми контролируемыми характеристиками тепловой обработки послеэкстракционного остатка хвои (ПЭОХ) при оценке сферы использования получаемых продуктов являются термические (термодинамические) параметры, которые могут быть установлены методами термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и пиролитической хромато-масс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС). Сведения об этих характеристиках весьма фрагментарны как для нативной хвои, так и для ПЭОХ любой экстракционной переработки, а относительно хвои сосны, произрастающей в Сибири (с ее характерными для региона химическим составом), литературные данные крайне ограничены. В связи с этим цель настоящей работы – экспериментальное определение термических и термодинамических параметров процесса пиролиза твердого остатка хвои сосны после извлечения из нее водорастворимых веществ и компонентного состава продуктов пиролиза ПЭОХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы исследования

Хвоя сосны (*Pinus sylvestris* Ledeb.) различного возраста была заготовлена для исследования в Дендрарии Института леса им. В. Н. Сукачева СО РАН (Красноярск) и в чистом сосняке на северо-западе зеленой зоны Красноярска, на территориях не подверженных негативным (техногенному и биотическому) воздействиям. Подготовка среднего образца и предварительная обработка, экстракция горячей водой перед проведением инструментальных методов анализа ПЭОХ осуществлялась по методикам, изложенным в [5, 13]. Выход водорастворимых веществ хвои сосны при экстрагировании горячей водой составил 24.66 ± 1.01 %.

Методы исследования

Термические характеристики воздушно-сухих образцов ПЭОХ определяли с помощью метода ТГ/ДТГ с использованием термомикровесов TG 209 F1 (Netzsch, Германия). Хромато-масс-спектрометрическая характеристика продуктов флэш-пиролиза ПЭОХ получена с помощью аналитической системы EGA/PY-3030D/GCMS-QP2020 (Shimadzu, Япония).

Термогравиметрический анализ проведен при следующих условиях. Скорость нагрева образцов в инертной атмосфере (азот) от 25 до 700 °С – 10, 20 и 40 °С/мин; скорость потока защитного и продувочного газов – 20 мл/мин; масса образца 2.37–2.52 мг; тигель Al_2O_3 цилиндрической формы. Калибровка прибора выполнена по методике и с реперными веществами производителя Netzsch. Обработка данных термического анализа осуществлялась с помощью пакета программ Netzsch. Proteus Thermal Analysis. 4.8.4.

Среднее значение стандартного отклонения потери массы, вычисленное для каждой регистрируемой точки в шести параллельных определениях термогравиметрического теста при скорости нагрева 20 °С/мин во всем температурном интервале, составило 0.87 %.

Анализ кинетики термического разложения ПЭОХ осуществлен по изоконверсионному методу с помощью уравнения Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) [14–17], а также по уравнению, описывающему кинетику гетерогенных превращений Колмогорова–Ерофеева–Авраами (КЕА) [18].

В хромато-масс-спектрометрии продуктов флэш-пиролиза ПЭОХ (в атмосфере гелия при

600 °С) использовали капиллярную колонку Ultra ALLOY-5 длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм, толщина слоя жидкой фазы (5 % дифенил, 95 % диметилполисилоксан) – 0.25 мкм. Масса образцов 70–95 мкг. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1.0 мл/мин; сплит-впрыск 1 : 50; температура инжектора 250 °С. Температурная программа: начальный изотермический участок 50 °С (5 мин), подъем температуры от 50 до 240 °С со скоростью 4 °С/мин, подъем температуры до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, время выдержки при 300 °С 5 мин. Температура ионного источника 250 °С; температура интерфейса 300 °С; диапазон сканирования от 40 до 550 *m/z*. Идентификацию компонентов проводили методом сравнения, по наличию и соотношению характеристичных ионов-фрагментов с использованием базы данных стандартных образцов из масс-спектральной библиотеки NIST (2017 г.) и сравнением с литературными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрия

На рис. 1 представлены зависимости степени конверсии и скорости потери массы ПЭОХ от температуры, полученные в термогравиметрическом опыте.

Испарение влаги и легколетучих органических веществ происходит при нагревании до ~150 °С (на рисунке не показано). Основная потеря массы ПЭОХ наблюдается в температурном интервале 150–525 °С (см. рис. 1 и 2). Широкий пик (контур) ДТГ является суперпозицией

нескольких пиков, которые визуализируются по четвертой производной контура ДТГ по температуре (*t*, °С) – $[-\partial^4(\text{ДТГ})/\partial t^4]$ (см. рис. 2, б) [19].

Используя экспериментальную зависимость ТГ = $\varphi(t)$ и $\partial^4(\text{ДТГ})/\partial t^4 = v(t)$, построен профиль потери массы в температурном диапазоне термодеструкции ПЭОХ (рис. 3).

Зависимость степени конверсии (α) от температуры (*T*, К), рассчитанная по формуле $\alpha = (m - m_0)/(m_0 - m_f)$, где m_0 – начальная масса образца ПЭОХ в термогравиметрическом опыте; *m* – текущее значение массы при температуре *T*; m_f – масса образца после завершения процесса термодеструкции, использовалась для определения функции $E_a = f(\alpha)$ по изоконверсионному методу Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) [14, 15, 17, 19–21]:

$$\ln(\beta) \cong \ln \left[\frac{AE_a}{R g(\alpha)} \right] - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Здесь *R* – универсальная газовая постоянная; β – скорость нагрева; *T* – температура, К; *A* – предэкспоненциальный множитель; функция *g*(α) – математическое представление кинетической модели; E_a – энергия активации.

В основе использования метода ОФУ лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении α зависит только от температуры. Энергия активации E_a термического разложения исследуемого образца определяется величиной угла наклона прямой в координатах ($\ln\beta$, 1/*T*). При этом не требуется знания механизма (порядка) реакции. На рис. 4, б представлены результаты расчета энергии активации термического разложения ПЭОХ.

В исследовании пиролиза нативной хвои сосны [12] установлено, что процесс протекает по

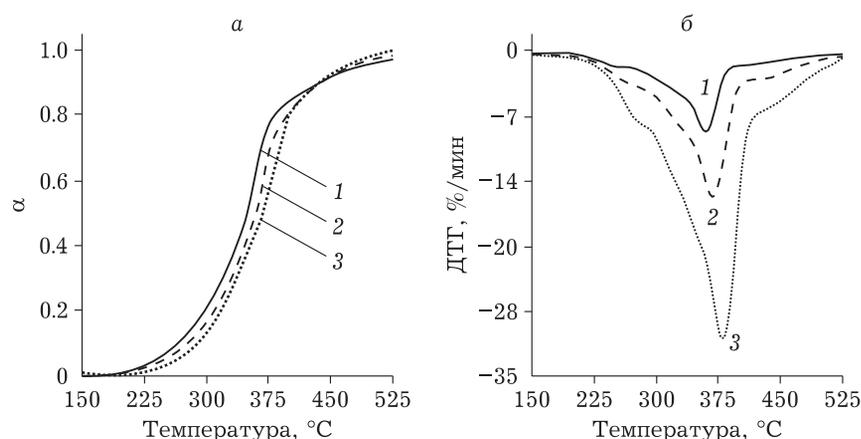


Рис. 1. Степень конверсии (а) и скорость потери массы (б) ПЭОХ при нагреве в атмосфере азота со скоростью 10 (1), 20 (2) и 40 (3) °С/мин.

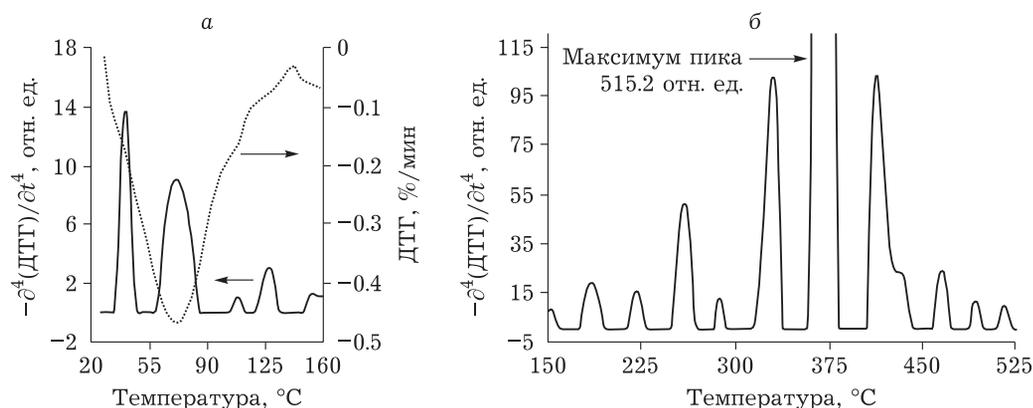


Рис. 2. Четвертая производная контура ДТГ по температуре (t) при нагреве образца ПЭОХ со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота: а – испарение влаги и легколетучих низкомолекулярных веществ; б – термическое разложение вещества ПЭОХ.

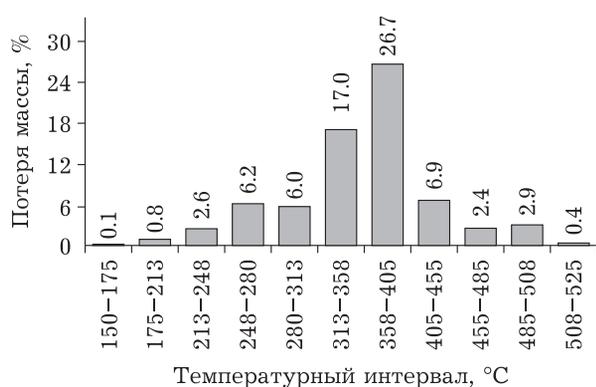


Рис. 3. Профиль потери массы ПЭОХ при нагревании со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в инертной атмосфере. Остаточная масса по завершению нагрева до $700\text{ }^\circ\text{C}$ составила $22.35 \pm 0.42\%$. Температурные интервалы определены из зависимости, показанной на рис. 2, б.

механизму случайного образования центров новой фазы вплоть до степени конверсии 0.8. Кинетика такого процесса описывается уравнением (2) Колмогорова–Ерофеева–Авраами (КЕА). Поэтому в своей работе мы использовали уравнение КЕА для определения кажущейся константы скорости реакции (K) термодеструкции ПЭОХ при пиролизе:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

где τ – время; k и n – параметры.

Следует отметить, что зависимость, представленная уравнением (2), весьма гибкая и может описывать протекание во времени различных гетерогенных процессов. В этих случаях параметры k и n не будут иметь физического смысла, придаваемого им в теории топочимических реакций. Тем не менее, в соответствии с

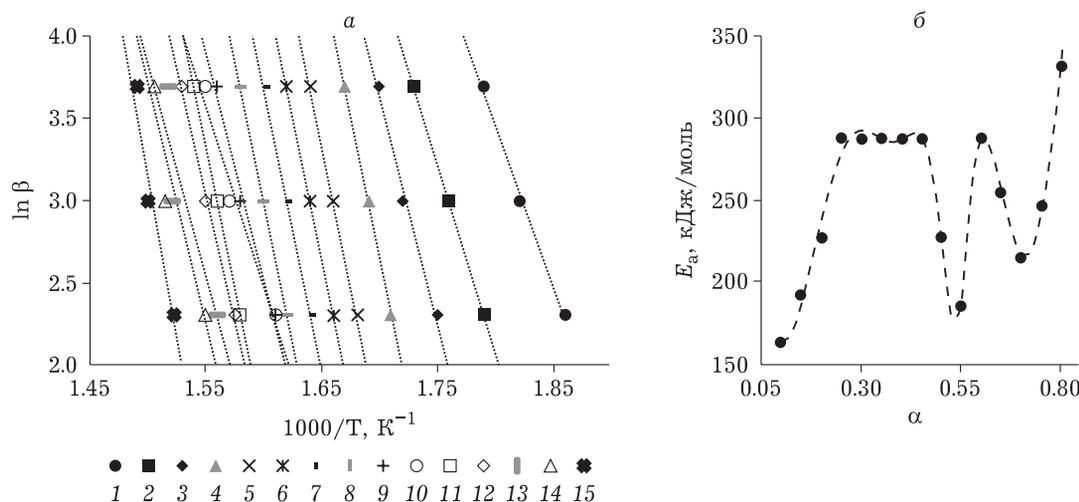


Рис. 4. а – Графики (1–15), построенные по уравнению Озава–Флинна–Уолла при разных степенях конверсии (α): 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, ..., 0.80 соответственно. Коэффициент детерминации соответствующих уравнений регрессии изменялся в пределах 0.951–1.000; б – рассчитанная по ним зависимость кажущейся энергии активации (E_a) термодеструкции ПЭОХ от степени конверсии α .

имеющимися данными, подход к анализу кинетики термического разложения и других процессов (экстракции, ионного обмена и т. д.), кинетические закономерности которых подчиняются уравнению КЕА, справедлив и может быть использован для решения различных задач [18, 22, 23].

В качестве примера на рис. 5 приведены экспериментальные зависимости $TГ = \gamma(\tau)$ в координатах уравнения КЕА:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln \tau \quad (3)$$

Полученные графики использовались для определения параметров n и k , а по формуле Саковича рассчитаны значения кажущейся константы скорости реакции термического разложения ПЭОХ: $K = nk^{(1/n)}$ (табл. 1).

Для эффективного проектирования и требуемого масштабирования процессов термической обработки и пиролиза растительного сырья важное значение имеют термодинамические параметры – ΔH , ΔG и ΔS – предоставляющие информацию о теплосодержании, осуществимости процесса, протекании произвольных реакций и т. п. Эти параметры могут быть рассчитаны по методу [24] на основе зависимости энергии активации от степени конверсии материала $E_a = f(\alpha)$ (см. рис. 4, б) по следующим формулам:

$$A = \frac{\beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \quad (4)$$

$$\Delta H = E_a - RT_m \quad (5)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln\left(\frac{k_B T_m}{hA}\right) \quad (6)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (7)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; ΔH , ΔG и ΔS – изменения энтальпии, энергии Гиббса и энтропии реакции соответственно; $R = 8.31$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная; $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка; T_m – температура максимальной скорости потери массы (ДТГ) при нагреве образцов со скоростью 20 °С/мин, К.

В табл. 2 представлены зависимости термодинамических параметров термодеструкции вещества ПЭОХ от степени конверсии.

Послеэкстракционный остаток хвои является материалом, содержащим гемицеллюлозы, целлюлозу и лигнин, а также другие не растворимые в воде вещества: полисахариды, протеины, липиды и пр. Температурные диапазоны

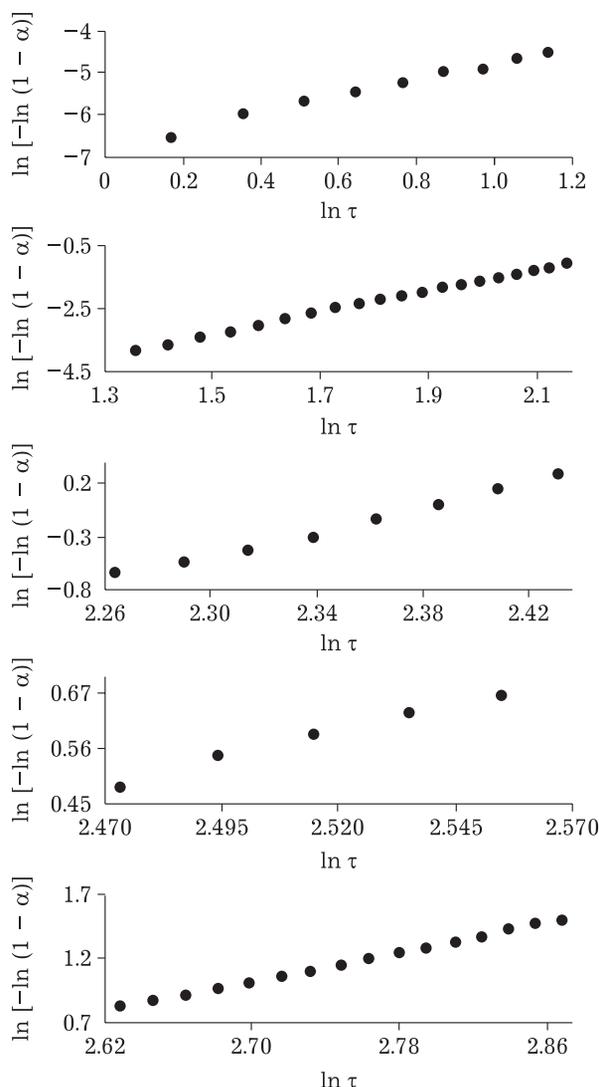


Рис. 5. Линейные анаморфозы зависимости $TГ = \varphi(t)$ в координатах уравнения Колмогорова–Ерофеева–Авраами для скорости нагрева 20 °С/мин. Коэффициент детерминации при аппроксимации зависимости $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ vs $\ln \tau$ (3) линейными функциями для всех скоростей нагрева ПЭОХ изменялся в пределах 0.963–0.999.

термического разложения компонентов ПЭОХ различны, но частично перекрываются [25].

$TГ$ -Кривые преобразованы в зависимость степени конверсии α от температуры и построены для разных скоростей нагрева, так же как и соответствующие ДТГ-кривые (см. рис. 1). При увеличении скорости нагрева графики $\alpha = f(t)$ сдвигаются вправо, вдоль оси абсцисс; ДТГ-кривая изменяется по форме с повышением температуры экстремума.

Широкий температурный диапазон регистрации пика ДТГ обусловлен наложением (в разной степени) пиков термодеструкции индивидуальных компонентов ПЭОХ, на что указывают точки перегиба на ДТГ-кривой. Визуализация

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости (K) термодеструкции
послеэкстракционного остатка хвои при пиролизе

Скорость нагрева, °С/мин	Температурный интервал, °С, (температурный диапазон)	K , 10^{-2} мин $^{-1}$
10	160–210 (I)	1.62
	225–320 (II)	13.42
	330–365 (III)	25.95
	385–485 (IV)	11.89
	495–520 (V)	25.30
20	175–220 (I)	6.44
	225–340 (II)	31.59
	345–380 (III)	53.20
	390–415 (IV)	22.70
	420–510 (V)	27.48
40	165–220 (I)	3.37
	235–365 (II)	58.38
	375–405 (III)	102.98
	415–470 (IV)	52.48
	480–520 (V)	75.84

детального “содержимого” контура ДТГ и найденные температурные интервалы (Δt)_{*i*} потери массы для “отдельных фракций” по четвертой производной ДТГ (см. рис. 2) дают четкое представление о ходе потери массы при пиролизе ПЭОХ.

ТАБЛИЦА 2

Предэкспоненциальный множитель и термодинамические параметры
термической конверсии послеэкстракционного остатка хвои

Степень конверсии	$\lg A$, с $^{-1}$	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
0.10	13.2	158.2	162.5	–6.9
0.15	15.6	186.7	161.7	39.6
0.20	18.6	222.1	160.8	96.9
0.25	23.7	282.7	159.5	194.7
0.30	23.7	282.7	159.5	194.7
0.35	23.7	282.7	159.5	194.7
0.40	23.7	282.7	159.5	194.7
0.45	23.7	282.7	159.5	194.7
0.50	18.6	222.1	160.8	96.9
0.55	15.1	180.0	161.9	28.7
0.60	23.7	282.7	159.5	194.7
0.65	20.9	249.7	160.1	141.5
0.70	17.6	209.6	161.1	76.7
0.75	20.3	241.6	160.3	128.4
0.80	27.4	326.7	158.7	265.3
Среднее		246.2	160.3	135.7

Примечание. ΔH , ΔG и ΔS – изменения энтальпии, энергии Гиббса и энтропии реакции соответственно.

По профилю потери массы при пиролизе ПЭОХ (см. рис. 3) можно выделить три основных диапазона температуры – 150–313, 313–405 и 405–525 °С, в которых подвергается конверсии 25.85, 59.69 и 17.49 % массы ПЭОХ соответственно. Внутри первого и третьего температурных интервалов (150–313 и 405–525 °С) выделяются поддиапазоны с небольшой потерей массы.

При температуре от 150 до 313 °С происходит термическое разложение низкомолекулярных веществ, гемицеллюлоз, полифенолов и протеина, не растворимых в воде, небольшое количество лигнина [26, 27]. В следующем температурном диапазоне преимущественно подвергаются термодеструкции остатки гемицеллюлоз, целлюлоза, возрастает термодеструкция лигнина [21, 25]. В последнем температурном диапазоне разлагается преимущественно лигнин и другие термостабильные компоненты. Параллельно термодеструкции во всем температурном диапазоне происходит накопление угля. Остаточная масса составила 22.35 ± 0.42 % – это уголь и минеральные компоненты.

Кинетика и термодинамика

Кинетика термодеструкции ПЭОХ в инертной атмосфере в неизотермических условиях хо-

рошо описывается в рамках изоконверсионной модели ОФУ (см. рис. 4). Рассчитанная по этой модели зависимость энергии активации от степени конверсии указывает на три основные стадии протекания пиролиза ПЭОХ (см. рис. 4, б): $0.1 < \alpha < 0.5$, $0.5 < \alpha < 0.7$ и $\alpha > 0.7$. Выделенные нами стадии в целом согласуются с определением стадий пиролиза натуральной хвои в исследовании [12]. Различия связаны с неодинаковой формой кривой $E_a = f(\alpha)$ и значениями E_a , что обусловлено отсутствием в исследуемых нами образцах около 25 % водорастворимых веществ и, по-видимому, неодинаковым соотношением полимерных компонентов из-за различий ботанико-географических областей заготовки хвои и фенологической фазы древостоев.

При изменении α от 0.1 до 0.5 преимущественной конверсии подвергаются гемицеллюлозы, частично лигнин. В диапазоне конверсии от 0.5 до 0.7 завершается термодеструкция углеводного комплекса и нарастает конверсия лигнина, завершающаяся при $\alpha > 0.7$. Анализ кинетики пиролиза по уравнению ОФУ хорошо согласуется с результатом использования четвертой производной ДТГ по температуре (см. рис. 2, б).

Отметим здесь важный результат, полученный авторами [28], исследовавшими факторы, влияющие на экспериментальные значения предэкспоненциального множителя и кажущейся энергии активации при термическом разложении хвои: установлено влияние размеров частиц и плотности упаковки материала. Этот результат, как утверждают авторы цитируемой работы, может быть использован для моделирования термического разложения хвои при распространении лесного пожара.

Более детальную картину кинетики пиролиза ПЭОХ дают вычисленные по уравнению КЕА кажущиеся константы скорости термического разложения. Во всем диапазоне изменения степени конверсии и для каждой скорости нагревания ПЭОХ по уравнению КЕА выделяется пять временных (температурных) диапазонов, отвечающих разным значениям константы скорости реакции термодеструкции (см. табл. 1).

В диапазонах II–V константа скорости K возрастает с увеличением скорости нагрева образца по параболическому закону с разными коэффициентами параболы, но с одинаковым коэффициентом детерминации ($R^2 = 1$). В первом (I) диапазоне K практически не изменяется.

Наши результаты расчета кажущейся константы скорости при термодеструкции ПЭОХ в

инертной атмосфере по уравнению КЕА (3) согласуются с описанием стадий и механизмов реакций термодеструкции хвои в работе [29], установленных по методу GPYRO Version 0.8 [30] из анализа ТГ- и ДТГ-кривых, зарегистрированных при разных скоростях нагрева сухой (необработанной) хвои сосны.

Практическое значение параметров A , ΔH , ΔG и ΔS на примере термоокислительной (в атмосфере воздуха) деструкции нативной хвои сосны и пиролиза скорлупы *Arachis hypogaea* (в атмосфере азота) исчерпывающе описано в работах [31] и [24] соответственно. Относительно рассчитанных нами термодинамических параметров пиролиза ПЭОХ отметим лишь следующее.

Изменение энтальпии термического разложения хвои $\Delta H > 0$ при всех значениях степени конверсии, что отвечает улетучиванию продуктов деструкции.

Параметр ΔG представляет собой изменение общей энергии для реакционной системы в процессе термической конверсии образца и характеризует сложность и направление реакций. Положительные значения ΔG указывают на протекание произвольных реакций, “запускаемых” нагревом ПЭОХ. В течение нагрева, после “запуска” термодеструкции, изменение энергии Гиббса остается практически постоянным: $\Delta G = 160.33 \pm 1.10$ кДж/моль, коэффициент вариации равен 0.69 %.

Степень беспорядка реакций в процессе термической дегградации ПЭОХ оценена величиной и знаком ΔS . Зависимость ΔS от α во всем интервале степени конверсии симбатна зависимости E_a от α и принимает положительные значения, свидетельствуя об увеличении степени беспорядка реакций и улетучивании продуктов пиролиза (см. рис 4, б). Высокие значения ΔS указывают на далекое от равновесия состояние системы и повышенную реакционную способность.

Пиролиз

Современные системы аналитического пиролиза являются мощным инструментом для характеристики природных материалов – древесины, коры, органического вещества почв, биополимеров и т. п. Аналитический пиролиз используется в большинстве исследований материалов окружающей среды как метод качественного анализа, поскольку Пи-ГХ/МС дает “отпечаток пальца”. Однако он может применяться и для количественных измерений [32].

ТАБЛИЦА 3

Компоненты продуктов пиролиза хвои сосны после извлечения эфирного масла (остаток хвои, ОХ) и водорастворимых веществ – послеэкстракционного остатка хвои (ПЭОХ)

Компонент	ОХ		ПЭОХ	
	ВУ, мин	A, %	ВУ, мин	A, %
Углекислый газ	2.981	23.67	2.986	16.58
Циклопропилкарбинол	3.108	6.31	–	–
1,3-Циклопентадиен	3.495	0.51	–	–
(Z)-2-Бутен-1,4-диол	–	–	3.620	1.55
1-Метилбутил гидропероксид	3.699	4.86	–	–
1-Оксиранил-этанон	–	–	3.701	4.25
3-Гидрокси-бутанал	4.244	0.59	4.243	0.50
1-Гидрокси-2-пропанон	4.332	2.64	4.327	1.86
Гептиловый эфир муравьиной кислоты	–	–	4.629	0.52
Янтарная кислота	–	–	5.739	1.68
1,3,5-Циклогептатриен	5.833	1.62	5.833	0.97
1,2-Эпокси-3-пропилацетат	5.748	1.62	–	–
Янтарный диальдегид	–	–	5.990	0.40
2,3-Диоксо-бутаненитрил диоксим	6.096	0.60	6.087	0.79
Октаналь	6.373	1.07	6.369	1.07
3-Диметиламиноакрилонитрил	–	–	7.193	1.00
2,5-Циклооктадиен-1-ол ацетат	–	–	7.886	0.15
3-Децин-2-ол	–	–	8.533	0.50
1,3,5,7-Циклооктатетраен	8.630	2.48	–	–
2-(1,1-Диметилэтил)-3-метил-азиридин	9.489	1.76	9.472	1.62
4-Трифторацетоксипентадекан	–	–	11.358	0.47
3-Метил-фенил	–	–	13.908	0.86
2-Метокси-фенол	–	–	14.407	1.13
2,3-Дигидро-бензофуран	–	–	18.209	3.69
2-Метокси-4-винилфенол	21.043	3.04	21.033	2.92
2-(1,1-Диметилэтил)-4-(1-метил)-фенол	23.207	1.48	–	–
Метилвый эфир 2-оксо-октадекановой кислоты	–	–	23.210	1.13
3-(Децилокси)-2-[(триметилсилил)окси]пропил	24.043	4.01	–	–
3-(Децилокси)-2-[(триметилсилил)окси]-пропан-1-амин	–	–	24.049	2.88
D-Амигдалин	24.382	3.20	–	–
3,4-Альтросан	–	–	24.382	2.38
2-Метокси-4-(1-пропенил)-фенол	–	–	24.702	1.66
2-Метокси-4-(2-пропенил)-фенол ацетат	24.713	1.28	–	–
(E)-4-(3-Гидроксипроп-1-ен-1-ил)	–	–	31.700	4.04

Примечания. 1. ВУ – время удерживания; A – относительная площадь пика, прямо пропорциональна массовой доле компонента. 2. Вероятность соответствия с базой данных NIST ≥ 95 %.

В результате Пи-ГХ/МС образца натуральной хвои после извлечения эфирного масла по методу отгонки с водяным паром (остаток хвои, ОХ, табл. 3) и ПЭОХ идентифицировано 66 компонентов; суммарная площадь пиков идентифицированных веществ на пирограмме для ОХ составила 97.9 %, а для ПЭОХ – 81.3 %. В табл. 3 представлены лишь те продукты флэш-пиролиза

ПЭОХ, которые не встречаются в составе пиролизатов коры и древесины этой породы. Другими словами, основные производные пиролиза гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина в табл. 3 практически отсутствуют, а представленные продукты пиролиза преимущественно являются производными не растворимых в воде углеводов, протеинов, липидов и высокомолекулярных тер-

пенов, характерных для хвои, содержание которых в разы превышает их массовую долю в коре и древесине сосны [5, 6, 33].

Вместе с тем, следует отметить, что содержание в пиролизате ПЭОХ 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозы и метилглиоксаля (не показаны в табл. 3, так как являются наиболее массовыми продуктами пиролиза крахмала и целлюлозы) достигает 17.2 и 9.2 % соответственно. Это делает выгодной ректификацию пиролизной жидкости хвои с получением 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозы, метилглиоксаля и других веществ, применяемых в различных отраслях производства товаров.

Так, 1,6-ангидро- β -D-глюкопираноза используется в синтезе хиральных полимеров, в производстве флуоресцентных пигментов для рекламных и печатных красок. Стоимость 25 г 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозы составляет 3989 р. [34].

Метилглиоксаль был обнаружен в меде мануки, где он играет роль мощного антибактериального вещества: чем выше концентрация метилглиоксаля, тем сильнее антибактериальные качества. Благодаря антибактериальным свойствам метилглиоксаля мед мануки оказывает поддержку дыхательной и иммунной системе при борьбе с простудой, гриппом и более опасными заболеваниями [35].

1,3-Циклопентадиен используется для получения инсектицидов (альдрин, изодрин и др.), металлоценов, циклопентана, циклопентена, гексахлорциклопентадиена, соединений норборнового ряда и др. [36].

Z-2-Бутен-1,4-диол находит применение для получения некоторых важных средств защиты растений, фармацевтических средств и промежуточных продуктов [37].

Октаналь используется для синтеза альфа-гексилкоричного альдегида, служит компонентом пищевых эссенций, используется, как и гептаналь, в производстве парфюмерных композиций [36]. Стоимость 5 мл октанала составляет 130 р., 100 мл гептанала – 344 р. [34].

Эпоксидциклопропаны, являющиеся этерифицированными продуктами циклопропилкарбинолов, обладают ценными технологическими и эксплуатационными свойствами, что позволяет использовать их при изготовлении полимерных материалов, клеев и герметиков, покрытий [38]. Стоимость 250 мл циклопропилкарбинола составляет 25 357 р. [34].

2-Метокси-4-винилфенол находит свое применение в качестве ароматизатора. Это один

из компонентов, отвечающих за естественный аромат гречки [39]. Стоимость 5 г 2-метокси-4-винилфенола составляет 5824 р. [34].

2,3-Дигидро-бензофуран и другие производные бензофурана используют как отбеливатели в бумажной промышленности, как сцинтилляционные материалы, антиоксиданты в получении каучуков, в качестве лекарственных препаратов [36].

Характеризуя продукты флэш-пиролиза хвои в сравнении с составом пиролизатов древесины и коры сосны [19], следует отметить наличие около 30 уникальных компонентов с повышенной добавленной стоимостью, имеющих индустриальное значение.

При сравнении компонентного состава пиролизатов ПЭОХ (*Pinus silvestris* L.) с составом пиролизата хвои сосны, произрастающей в Индии [40] (авторы не указывают вид дерева), оказывается, что более 50 % компонентов не встречается в составе пиролизата хвои, приведенном в цитируемой работе. Это обстоятельство указывает на возможность использования Пи-ГХ/МС в хемотаксаномии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен термогравиметрический анализ ПЭОХ *Pinus sylvestris* L. в инертной атмосфере при разных скоростях нагрева. На основе полученных данных установлен ряд характеристик термодеструкции ПЭОХ. В рамках изоконверсионной кинетики Озавы–Флинна–Уолла рассчитана энергия активации и предэкспоненциальный множитель; на этой основе вычислены термодинамические параметры (ΔH , ΔG и ΔS) процесса пиролиза ПЭОХ. С помощью совместного анализа ТГ-кривых и четвертой производной ДТГ-контура по температуре установлен профиль потери массы при нагреве хвои на уровне “микростадий” процесса. На основе модели кинетики гетерогенных процессов Колмогорова–Ерофеева–Авраами установлены пять стадий термического разложения хвои в неизотермических условиях с разными кажущимися константами скорости конверсии.

В результате аналитического пиролиза ПЭОХ идентифицирован компонентный состав продуктов пиролиза, свидетельствующий о своей уникальности и высокой добавленной стоимости ряда индивидуальных соединений пиролизата.

Полученные результаты важны для разработки способов (режимов) тепловой обработки

растительных материалов, аналогичных хвое; создания технологии пиролиза хвои как возобновляемого (круглогодично доступного) растительного сырья с целью получения востребованных химических соединений, а также угля как биотоплива и/или (после соответствующей обработки) многоцелевого сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0287-2021-0011, Рег. НИОКТР № 121031500335-2.

В исследовании использовалось оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Медников Ф. А. Комплексное использование древесной зелени для получения лечебных препаратов и кормовых продуктов // Изв. высших учебных заведений. Лесной журнал. 1976. № 3. С. 116–118.
- ГОСТ 21769–84. Зеленъ древесная. Технические условия. М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1984. 7 с.
- Нагимов З. Я., Артемьева И. Н., Нагимов В. З. Структура и динамика надземной фитомассы основных древостоев лишайникового типа леса // Изв. высших учебных заведений. Лесной журнал. 2012. № 5. С. 60–66.
- Загидуллина А. Т. Пространственная структура, динамика и продуктивность лишайниково-зеленомошных сосняков (карельский лесной район): Дис. ... канд. биол. наук. СПб., 2021. 171 с.
- Ягодин В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 224 с.
- Левин Э. Д., Репях С. М. Переработка древесной зелени. М.: Лес. пром-сть, 1984. 120 с.
- Сибирский хвойный доктор [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pk-ecovit.ru/katalog/> (дата обращения: 20.06.2022).
- de Muñiz G. I. B., Lengowski E. C., Nisgoski S., de Magalhães W. L. E., de Oliveira V. T., Hansel F. Characterization of *Pinus* spp needles and evaluation of their potential use for energy // Cerne. 2014. Vol. 20, No. 2. P. 245–250.
- Dhaundiyal A., Gupta V. K. The analysis of pine needles as a substrate for gasification // Hydro Nepal. 2014. No. 15. P. 73–81.
- Barton-Pudlik J., Czaja K. Conifer needles as thermoplastic composite fillers: Structure and properties // BioResources. 2016. Vol. 11, No. 3. P. 6211–6231.
- Kala L. D., Subbarao P. M. V. Pine needles as potential energy feedstock: Availability in the Central Himalayan state of Uttarakhand, India // E3S Web of Conf. 2017. Vol. 23. Art. 04001.
- Zhang D., Pan R., Chen R., Xu X. Pyrolysis characteristics and reaction mechanisms of pine needles // Appl. Biochem. Biotechnol. 2019. Vol. 189. P. 1056–1083.
- Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. Vol. 38, No. 11. P. 1881–1886.
- Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. Vol. 78. P. 1009–1027.
- Baroni E. G., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y. J., Tinoco-Navarro L. K. The applicability of isoconventional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. Vol. 123, No. 2. P. 909–917.
- Petrulina E. A., Shapchenkova O. A., Loskutov S. R. Physicochemical parameters of Siberian larch (*Larix sibirica* L.) bark extracted with water-amino-alcoholic extractants // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ja. 2021. No. 2. P. 103–107.
- Ярусова С. Б., Макаренко Н. В., Гордиенко П. С., Карпенко М. А., Новикова Е. С. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 3. С. 451–456.
- Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Петрунина Е. А., Плещенчик М. А., Тютюкова Е. А., Пашенова Н. В., Гродницкая И. Д., Анискина А. А., Сенашова В. А. Диагностика ранних изменений физико-химических свойств древесины под действием грибных инфекций // Химия раст. сырья. 2022. № 2. С. 61–72.
- Poletto M., Ornaghi Junior H. L., Zattera A. J. Thermal decomposition of natural fibers: Kinetics and degradation mechanisms / Reactions Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials. A. Tiwari, B. Raj (Eds.). Scrivener Publishing LLC., 2015. P. 515–546.
- Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17–30.
- Водолазов Л. И., Шарапов Б. Н., Шарапова Н. А., Ласкорин Б. Н. Изучение процессов сорбции церия методом математического планирования эксперимента // Доклады акад. наук СССР. 1989. Т. 307, № 1. С. 139–143.
- Лоскутов С. Р. Взаимодействие древесины с физически активными низкомолекулярными веществами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 171 с.
- Dave A., Gupta G. K., Mondal M. K. Study on thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of *Arachis hypogaea* shell pyrolysis for its bioenergy potential // Biomass Convers. Biorefin. 2021. Published online: 14 July 2021. [Electronic resource]. URL: <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01749-7> (дата обращения: 24.06.2022).
- Shapchenkova O., Loskutov S., Aniskina A., Börcsök Z., Pásztor Z. Thermal characterization of wood of nine European tree species: Thermogravimetry and differential scanning calorimetry in an air atmosphere // Eur. J. Wood Wood Prod. 2022. Vol. 80. P. 409–417.
- da Costa E. M., Filho J. M. B., do Nascimento T. G., Macêdo R. O. Thermal characterization of the quercetin and rutin flavonoids // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 392–393. P. 79–84.
- Csach K., Juríková A., Miškuf J., Koneracká M., Závíšová V., Kubovčiková M., Kopčanský P. Thermogravimetric study of the decomposition of BSA-coated magnetic nanoparticles // Acta Phys. Pol. Ser. A. 2012. Vol. 121, No. 5–6. P. 1293–1295.
- Kuznetsov G. V., Kropotova S. S., Islamova A. G., Lyrshikov S. Yu. Influence of particle size and density of pelleted samples of forest fuel on thermokinetic characteristics of pyrolysis and oxidation // Therm. Sci. 2021. Vol. 25, No. 6, Part B. P. 4695–4705.
- Benkorichi S., Fateh T., Richard F., Consalvic J.-L., Nadjai A. Investigation of thermal degradation of pine needles using multi-step reaction mechanisms // Fire Saf. J. 2017. Vol. 91. P. 811–819.

- 30 Lautenberger C., Fernandez-Pello C. Generalized pyrolysis model for combustible solids // *Fire Saf. J.* 2009. Vol. 44, No. 6. P. 819–839.
- 31 Chen R., Li Q., Xu X., Zhang D., Hao R. Combustion characteristics, kinetics and thermodynamics of *Pinus sylvestris* pine needle via non-isothermal thermogravimetry coupled with model-free and model-fitting methods // *Case Stud. Therm. Eng.* 2020. Vol. 22. Art. 100756.
- 32 Parsi Z., Hartog N., Górecki T., Poerschmann J. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter – A comparison of different approaches // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. Vol. 79, No. 1–2. P. 9–15.
- 33 Fengel D., Grosser D. Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern // *Holz als Roh- und Werkstoff.* 1975. Vol. 33, No. 1. P. 32–34.
- 34 РЕАРУС [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://rearus.ru/> (дата обращения: 24.06.2022).
- 35 Что такое мед манука и чем он уникален. 7 полезных свойств от нутрициолога [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.championat.com/lifestyle/article-4691705-cto-takoe-med-manuka-celebnye-svoystva-polza-i-gde-kupit.html> (дата обращения: 29.12.2022).
- 36 Химический портал [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://chemport.ru/> (дата обращения: 29.06.2022).
- 37 Пат. RU 2154527 С2, 2000.
- 38 Ахмедов Э. Н., Шахназарли Р. З., Рамазанов Г. А., Гулиев А. М. Синтез и изучение влияния эпоксициклопропанов на свойства эпоксидных композиций // *Kimya Problemləri.* 2016. № 1. С. 36–43.
- 39 Wikieto.ru. 2-Метокси-4-винилфенол [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://wikieto.ru/wiki/2-Metoksy-4-vinylphenol> (дата обращения: 30.06.2022).
- 40 Varma A. K., Mondal P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products // *Industrial Crops and Products.* 2017. Vol. 95. P. 704–717.