

УДК 630\*812.14+633.877.2+633.877.3

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И СОСНЫ: ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ

Е. А. Петрунина<sup>1</sup>, С. Р. Лоскутов<sup>1</sup>, Т. В. Рязанова<sup>2</sup>, А. А. Анискина<sup>1</sup>,  
Г. В. Пермякова<sup>1</sup>, В. В. Стасова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, 50/28

<sup>2</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева  
660049, Красноярск, пр. Мира, 82

E-mail: petrunina@ksc.krasn.ru, lsr@ksc.krasn.ru, tatyana-htd09@mail.ru, aniskina\_a@ksc.krasn.ru,  
vistasova@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

Исследование посвящено термическому анализу и флэш-пиролизу коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) как многотоннажного отхода переработки древесины этих пород. С помощью методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выявлен ряд закономерностей термического разложения коры. По четвертым производным контура ДТГ установлены различия «фракционности» потери массы при нагреве коры в условиях термогравиметрического теста. На основе данных ТГ/ДТГ проведен анализ кинетики термодеструкции с использованием изоконверсионного метода Озавы – Флинна – Уолла (ОФУ). Полученные зависимости энергии активации ( $E_a$ ) термического разложения коры от степени конверсии использованы для расчета термодинамических параметров  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  этого процесса, используемых при проектировании и масштабировании технологий термической обработки и пиролиза коры для производства технических продуктов с повышенной добавленной стоимостью. Средние значения  $E_a$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  составляют 206.7, 201.1, 248.7 кДж/моль и –78.0 Дж/(моль · К) для коры лиственницы (КЛ) и 235.3, 229.7, 310.6 кДж/моль и –129.4 Дж/(моль · К) для коры сосны (КС). С помощью метода хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) по технологии парового пробоотбора установлен состав летучих соединений коры, которые представлены моно-, сескви-, дитерпенами и кислородсодержащими углеводородами. Идентифицировано 37 соединений КЛ и 41 соединение КС. По результатам ТГ и ДСК охарактеризована термическая устойчивость КЛ и КС относительно графита; рассчитаны парциальные теплоты окислительной термодеструкции для стадий термического разложения, свидетельствующие о различии термических параметров коры. Экзотермические эффекты термоокислительной деструкции равны 15.1 и 15.9 кДж/г для КЛ и КС соответственно. В результате аналитического флэш- пиролиза идентифицировано 55 продуктов пиролиза КЛ и КС с суммарной площадью идентифицированных пиков 77.6 и 89.7 % соответственно. Предложены варианты использования результатов исследования.

**Ключевые слова:** кора, лиственница, сосна, термический анализ, аналитический пиролиз.

DOI: 10.15372/SJFS20220405

### ВВЕДЕНИЕ

С ростом промышленного использования древесины увеличивается количество отходов ее переработки, в частности коры. Отходы окорки в короотвалах наносят большой вред окружающей среде, захламляя большие участки земли,

отравляя воздух и гидросферу продуктами горения свалок, токсичными соединениями, выделяющимися при разложении, экстрактивными веществами коры и т.п. В связи с этим поиск способов (технологий) утилизации коры становится все более актуальным.

Кора деревьев является ценным возобновляемым биологическим ресурсом, переработкой которого можно получать широкий спектр товаров с повышенной добавленной стоимостью (Рязанова, Репях, 1996; Pásztor et al., 2016). Для разработки новых технологий ее использования в производстве инновационной продукции требуются детальные знания физико-химических свойств этого весьма специфического растительного сырья, которые могут быть получены на современном уровне развития физико-химических методов анализа материалов.

В последние годы повышается интерес к современным высокоинформативным аналитическим системам и методам термического анализа и пиролитической хромато-масс-спектрометрии, с помощью которых решаются самые разные задачи о физико-химических свойствах коры (ретидома) как основы для создания эффективных технологий ее переработки.

Так, в работах А. В. Семенович и С. Р. Лоскутова (2004), V. Dulman с соавт. (2005), С. Р. Лоскутова с соавт. (2020) показано существенное изменение тепловых свойств модифицированной коры ели (*Picea A. Dietr.*) и лиственницы (*Larix Mill.*) после ее использования для извлечения катионных красителей и тяжелых металлов из технологических вод по сравнению с исходным сырьем. Установленные характерные температурные диапазоны потери массы при нагреве, остаток после термоокислительной деструкции, а также энергия активации основных стадий термического разложения, рассчитанная по неизотермическим термогравиметрическим данным (ТГ/ДТГ) вместе с тепловыми показателями ДСК важны для создания оптимальных технологий получения из коры биосорбентов с заданными свойствами.

J. Dibdiakova с соавт. (2015) исследовали эффективность и прибыльность сжигания биомассы дерева, коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в связи с ограничениями, связанными с золой, поскольку процессы плавления и спекания золы имеют важное значение с точки зрения прогнозирования и уменьшения проблем, обусловленных накоплением золы в котлах, работающих на биомассе. С помощью термогравиметрии и сканирующей калориметрии биомассы установлены температурные диапазоны превращения силикатного шлака (930–965 °C), разложения  $K_2CO_3$  (900 °C), эндотермических эффектов при выделении  $CO_2$  из  $K_2CO_3$  и разложении  $CaCO_3$  (~ 1300 °C), которые могут быть отнесены к различным стадиям плавления золы. Полученные результаты рассматриваются авто-

рами как полезная информация в рамках отраслевых интересов для прогнозирования поведения плавления золы лесной биомассы.

W. Shangguan с соавт. (2018) рассматривают термогравиметрию как метод для получения информации о динамике и механизме пиролиза, теплового поведения коры. На основе использования изоконверсионных методов анализа термогравиметрических данных авторами упомянутого исследования была рассчитана энергия активации термического разложения коры. Показано, что термическое разложение коры отличалось от термодеструкции древесины и выделенных гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина (Shangguan et al., 2018). Характерные температуры этого процесса для коры обусловлены её химическим составом. Энергия активации термодеструкции коры была ниже, чем натуральных волокон.

Механизм реакции и выделяющиеся газы при пиролизе коры лиственницы были исследованы с помощью совмещенных методов ИК-Фурье-спектроскопии и термогравиметрии в работе Q. Shao с соавт. (2019). Были использованы два изоконверсионных метода расчета энергии активации термодеструкции коры по ТГ-кривым Озавы – Флинна – Уолла (ОФУ) и Киссинджера – Акахиры – Суносе (КАС). В первом случае энергия активации варьировала от 93.2 до 307.1 кДж/моль со средним значением 184.7 кДж/моль, во втором – от 104.6 до 333.6 кДж/моль со средним значением 201.4 кДж/моль. Современных исследований по аналитическому пиролизу (Пи-ГХ/МС) коры существенно меньше, чем по термическому анализу. Хорошим примером комплексного подхода к изучению коры с помощью методов ТГ/ДТГ, ДСК и Пи-ГХ/МС с целью поиска эффективных способов утилизации для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью являются работы Н. Chen с соавт. (2019) и X. Yue с соавт. (2018), в которых впервые обнаружено и идентифицировано 225 индивидуальных соединений – продуктов пиролиза коры торреи крупной (*Torreya grandis* Fortune ex Lindl.). Среди них выделяют вещества, которые потенциально могут найти широкое применение в химической промышленности: уксусная кислота, 2-метокси-4-винилфенол, D-манноза, фурфурол. Большое число веществ перспективны для использования в биомедицине и пищевой промышленности. В целом подход авторов к исследованию коры – многотоннажного растительного сырья – можно рассматривать как экспериментально-теорети-

ческую основу для будущего развития новых технологий ее индустриального использования.

Х. Yue и соавт. (2018) изучали кору кизила лекарственного (*Cornus officinalis* Torr. ex Dur.) с помощью методов ТГ/ДТГ и Пи-ГХ/МС для обеспечения более полного использования ресурсов этого растения. На пирограммах было зарегистрировано 276 пиков; все пики идентифицированы, а соединения классифицированы на сложные эфиры, кислоты, фенолы, дубильные вещества, иридоиды, мыла, кетоны и гликозиды. Среди установленных соединений авторы отметили наиболее представленные и важные с их точки зрения компоненты пиролизата. Фурфурол используется в медицине и в промышленности как растворитель для селективного извлечения ненасыщенных компонентов из нефти и растительных масел. Фенол – денатурирующий белок патогенных микробов – обеспечивает бактерицидный эффект при дезинфекциях. Мальтол широко используется в различных фруктовых ароматизаторах в пищевой промышленности благодаря своим уникальным сливочным вкусовым характеристикам. В результате детального исследования продуктов пиролиза коры создается основа для понимания и рекомендаций по созданию технологий производства новых медицинских и промышленных товаров, продуктов питания.

Кора деревьев разных видов и разного ботанико-географического происхождения имеет существенно неодинаковый химический состав по количеству и качеству экстрактивных веществ, соотношению массовых долей основных полимерных компонентов (гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина), что обуславливает разнообразие термических характеристик разных видов коры. Изученность термических свойств и продуктов пиролиза коры сибирских хвойных пород крайне мала, поэтому целью нашего исследования стало изучение термических характеристик и продуктов флэш-пиролиза коры основных лесобразующих пород Сибири – лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и сосны обыкновенной с помощью современных методов термического анализа (ТГ/ДТГ, ДСК), газовой хроматографии (ГХ/МС) и аналитического пиролиза (Пи-ГХ/МС).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Корой называют комплекс тканей, расположенных снаружи от древесины и отделенных от нее слоем образовательной ткани – камбием. Относительный объем коры в стволе (без сучьев)

лиственницы составляет 22–25 %, сосны 10–16 % (Анучин, 2004).

В коре различают две части: внутреннюю (живую) – луб, или флоэму, и наружную, мертвую – корку, или ритидом (что являлось объектом нашего исследования), отделенную от луба перидермой. У лиственницы чешуи корки состоят из тонкостенных гипертрофированных паренхимных клеток, часто с извилистыми стенками, склерейд, единичных кристаллоносных клеток (больше всего их у лиственницы) и пустых смоловместилищ. Ситовидные клетки и лучи четко не выявляются. Перидерма шириной 0.4–0.7 мм. Феллодерма состоит из 2–6 слоев крупных прозрачных тонкостенных клеток; клетки-феллоиды, составляющие каменистую пробку, расположены 7–8-рядными слоями. У лиственницы во внутренних слоях пробки, примыкающих к феллодерме, встречаются немногочисленные кристаллоносные клетки (Лотова, 1987).

У сосны корка чешуйчатая. Ее ситовидные элементы полностью облитерированы, чешуи имеют более или менее однородное строение и состоят из рыхлой паренхимной ткани, клетки которой сходны с клетками дилатационной зоны луба или крупнее их. У сосны в чешуях корки заметны тонкие тяжи деформированных элементов, разделяющие участки очень крупных тонкостенных паренхимных клеток. В корке сосны нередко можно видеть лучи и смоловместилища, встречаются немногочисленные кристаллоносные клетки. Число рядов обычной, губчатой и особенно каменистой пробки у сосны сильно варьирует. У сосны обыкновенной хорошо развита каменистая пробка, состоящая из 8–15 рядов, уплощенных клеток-феллоидов с толстыми одревесневшими слоистыми стенками, пересеченными узкими поровыми каналами (Лотова, 1987).

Образцы коры лиственницы и сосны были заготовлены в одной ботанико-географической зоне Красноярского края (Красноярская лесостепь, насаждения II и III классов возраста) и подготовлены для всех анализов по методам, рекомендуемым в химии древесины (Оболенская и др., 1991).

В табл. 1 представлен химический состав коры сосны обыкновенной и лиственницы сибирской.

Термический анализ – ТГ/ДТГ и ДСК – осуществлен с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 (NETZSCH, ФРГ).

Образцы коры, кондиционированные до постоянной влажности около 5 % при температуре



**Таблица 1.** Химический состав коры сосны обыкновенной (КС) и лиственницы сибирской (КЛ)

| Компоненты                                                | КС           | КЛ           |
|-----------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Экстрактивные вещества, экстрагируемые:                   |              |              |
| спирто-толуольной смесью                                  | 7.73 ± 0.20  | 7.63 ± 0.18  |
| этанолом                                                  | 3.16 ± 0.14  | 2.86 ± 0.15  |
| горячей водой                                             | 4.76 ± 0.17  | 6.04 ± 0.10  |
| Вещества, экстрагируемые горячей водой (исходный образец) | 7.60 ± 0.14  | 9.44 ± 0.17  |
| Лигнин (после обработки коры щелочью, 1 %)                | 23.10 ± 0.18 | 24.92 ± 0.19 |
| Целлюлоза:                                                |              |              |
| после обработки коры спирто-толуольной смесью             | 23.45 ± 0.21 | 26.00 ± 0.17 |
| в исходном образце                                        | 23.75 ± 0.13 | 25.72 ± 0.20 |

(20.0 ± 1.5) °С и относительной влажности воздуха 50–55 %, проанализированы в атмосфере воздуха при следующих условиях.

ТГ: скорость нагрева 10, 20 и 40 °С/мин от 25 до 700 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл/мин; масса образца 9.41–9.56 мг, тигель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цилиндрической формы. ДСК: скорость нагрева 10 °С/мин от 25 до 590 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 40 мл/мин; масса образца 1.23–1.25 мг, тигель алюминиевый, с перфорированной крышкой; эталон – пустой алюминиевый тигель. Обработка данных термического анализа осуществлялась с помощью пакета программ NETZSCH. Proteus Thermal Analysis. 4.8.4.

Анализ кинетики термического разложения коры осуществлен с помощью уравнения Озавы – Флинна – Уолла (ОФУ) изоконверсионной кинетики (Ozawa, 1965; Mamleev et al., 2004; Baroni et al., 2016; Petrunina et al., 2021):

$$\ln(\beta) \cong \ln\left(\frac{AE_a}{RF(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT},$$

где  $a = (m - m_0)/(m_0 - m_f)$  – степень превращения,  $m_0$  – начальная масса образца в термогравиметрическом опыте,  $m$  – текущее значение массы при температуре  $T$ ,  $m_f$  – масса образца после завершения процесса термодеструкции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\beta$  – скорость нагрева,  $A$  – константа, функция  $F(\alpha)$  – математическое представление кинетической модели.

В основе использования метода ОФУ лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении  $\alpha$  зависит только от температуры. Энергия активации  $E_a$  термического разложения исследуемого образца определяется углом наклона прямой, построенной в координатах  $\ln(\beta) - \frac{1}{T}$ . При этом не требуется знание механизма (порядка) реакции.

Качественный компонентный состав летучих веществ коры определяли с помощью хромато-масс-спектрометрической системы Agilent 5975C-7890A (США) с использованием парофазного пробоотборника Headspace Sampler G1888. Применяли 30-метровую кварцевую колонку HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0.25 мм. Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1.1 мл/мин. Температура колонки: начальный изотермический участок – 50 °С (10 мин), подъем температуры со скоростью 4 °С/мин от 50 до 200 °С. Параметры парофазного пробоотборника: температура термостата 100 °С, температура петли 110 °С, температура HS-интерфейса 115 °С, время выдержки образца в термостате пробоотборника 7 мин. Температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 170 °С, энергия ионизации 70 эВ. Идентификацию зарегистрированных компонентов проводили методом сравнения со стандартными образцами «Базы данных стандартных образцов» из масс-спектральной библиотеки NIST05a.L по наличию и соотношению характерных ионов-фрагментов и значениям линейных индексов удерживания, используя программу обработки данных AMDIS.

Пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (Пи-ГХ/МС) качественного определения компонентного состава продуктов пиролиза коры проводили с помощью аналитической системы EGA/PY-3030D/GCMS-QP2020 (Shimadzu, Япония). Использовали капиллярную колонку Ultra ALLOY-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм, толщиной слоя жидкой фазы (5 % дифенил, 95 % диметилполисилоксан) 0.25 мкм. Температура пиролиза 600 °С, 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 °C со скоростью 4 °C/мин, подъем температуры до 300 °C со скоростью 10 °C/мин, время выдержки при 300 °C 5 мин. Температура ионного источника 250 °C; интерфейса – 300 °C; 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.

Хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием летучих компонентов коры и продуктов пиролиза в двух аналитических повторностях установлено практически полное совпадение соответствующих качественного и количественного компонентного составов по группам главных (> 1 %) и минорных (< 1 %) летучих соединений и продуктов пиролиза КЛ и КС. Для сравнения количественных показателей аналитических повторностей соответствующих групп соединений использовались критерии Стьюдента и Манна – Уитни, показавшие отсутствие статистически значимых различий составов аналитических повторностей исследованной КЛ и КС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

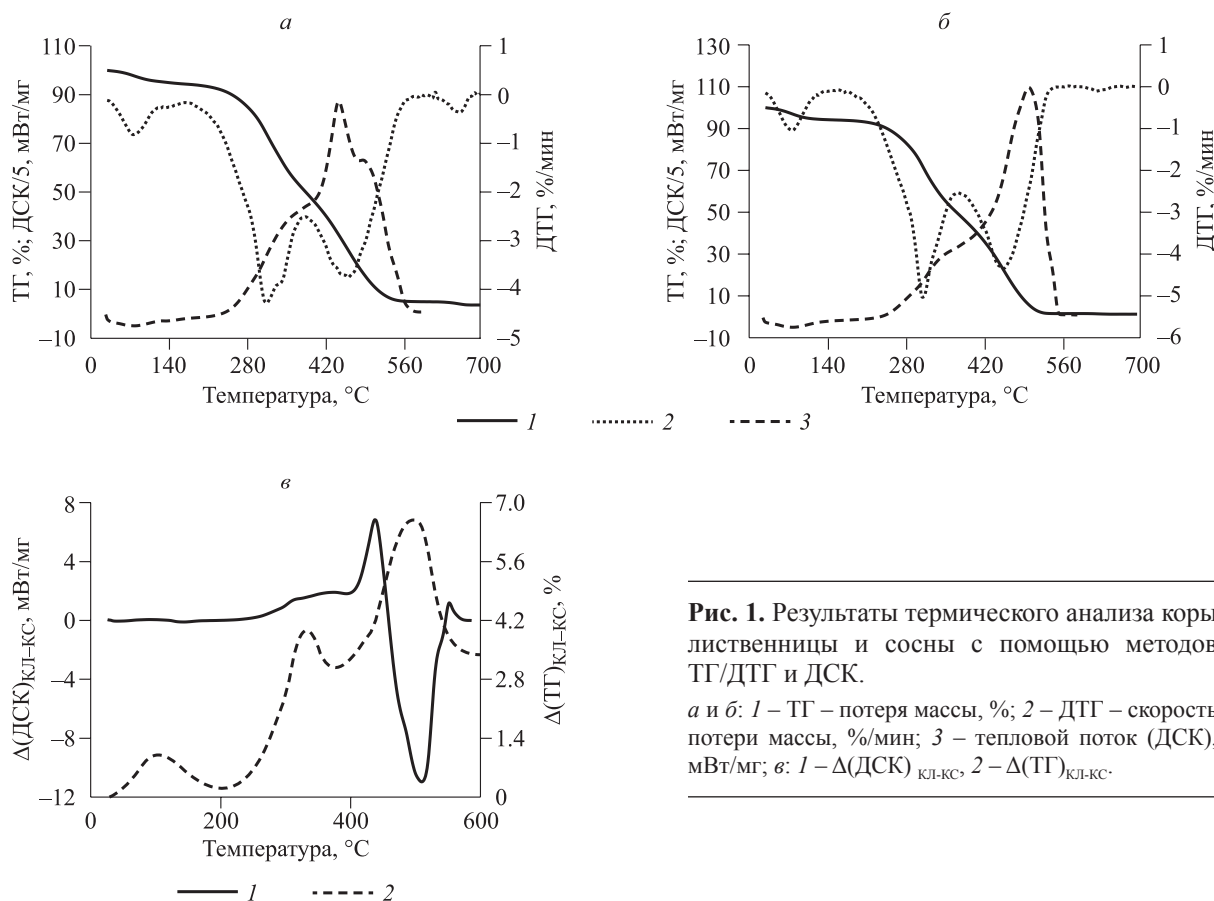
На рис. 1 представлены термограммы КЛ и КС, а в табл. 2–4 – результаты обработки экспериментальных термограмм.

Результаты измерений свидетельствуют о сходстве и различии термических параметров КЛ и КС.

Общими являются трехстадийность процесса потери массы в температурном интервале от 20 до 600 °C и практически одинаковые температурные диапазоны стадий, форма ТГ- и ДТГ-кривых.

Так, на первой (от 29 до ~165 °C) и второй (от 168 до 361 °C) стадиях термического разложения отмечаются близкие значения потери массы. При дальнейшем нагреве различия в потере массы увеличиваются от ~3 до 5 %; остаточная масса КЛ на 65 % больше, чем КС (см. табл. 2).

Заметные различия потери массы (около 50 %) в температурном интервале от 120 до ~170 °C обусловлены неодинаковым содержанием связанной влаги и легколетучих органических веществ, о чем свидетельствуют хромато-масс-спектрометрический анализ по методу парофазного пробоотбора из образцов КЛ и КС,



**Рис. 1.** Результаты термического анализа коры лиственницы и сосны с помощью методов ТГ/ДТГ и ДСК.

а и б: 1 – ТГ – потеря массы, %; 2 – ДТГ – скорость потери массы, %/мин; 3 – тепловой поток (ДСК), мВт/мг; в: 1 –  $\Delta(\text{ДСК})_{\text{КЛ-КС}}$ , 2 –  $\Delta(\text{ТГ})_{\text{КЛ-КС}}$ .

**Таблица 2.** Термическое разложение коры в окислительной среде: температурные интервалы (°C, числитель) и соответствующая им потеря массы (% , знаменатель)

| Образец | Показатели            |                        |                         |                         |                         |                         |                        | ОМ*, % |
|---------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|--------|
| КЛ      | $\frac{29-133}{4.87}$ | $\frac{133-168}{0.75}$ | $\frac{168-335}{29.79}$ | $\frac{335-381}{14.03}$ | $\frac{381-436}{15.94}$ | $\frac{436-578}{29.58}$ | $\frac{578-698}{1.38}$ | 3.66   |
| КС      | $\frac{29-123}{5.51}$ | $\frac{123-154}{0.38}$ | $\frac{154-373}{44.64}$ | $\frac{373-421}{13.18}$ | $\frac{421-571}{34.74}$ | $\frac{571-698}{0.28}$  |                        | 1.28   |

*Примечание.* В соответствии с методическими рекомендациями А. В. Оболенской с соавт. (1991), все измерения ТГ/ДТГ и ДСК проведены с использованием «усредненных» образцов. Статистический анализ определяемых величин в пяти аналитических повторностях выполнен для «реперного» образца древесины лиственницы. Стандартное отклонение потери массы на разных стадиях термодеструкции изменялось от 0.21 до 1.07 %, температуры максимумов ДТГ – от 0.36 до 0.84 °C; ДТГ<sub>max</sub> – от 0.08 до 0.68 °C/мин ( $p = 0.05$ ). ОМ – остаточная масса, представляет собой зольные вещества и недоокисленный уголь.

**Таблица 3.** Показатели скорости термодеструкции коры: температура максимумов (°C) и соответствующие ей значения ДТГ (%/мин) при нагревании образца со скоростью 10 °C/мин в окислительной среде

| Образец | $t_{\max}$ | ДТГ <sub>max</sub> | $t_{\max}$ | ДТГ <sub>max</sub> | $t_{\max}$ | ДТГ <sub>max</sub> | $t_{\max}$ | ДТГ <sub>max</sub> |
|---------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|
| КЛ      | 77         | –0.81              | 314        | –4.25              | 459        | –3.73              | 656        | –0.36              |
| КС      | 77         | –1.03              | 312        | –4.98              | 455        | –4.33              | 622        | –0.10              |

**Таблица 4.** Основные параметры коры, полученные в эксперименте по ДСК

| Образец | Температурный интервал | $t_{\min}$ эндотермы | $Q_{\text{эндо}}$ , Дж/г | Температурный интервал | $t_{\max}$ экзотермы |              |              | $Q_{\text{экзо}}$ , кДж/г |
|---------|------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|--------------|--------------|---------------------------|
|         | °C                     |                      |                          | °C                     |                      |              |              |                           |
| КЛ      | 40–128                 | 78                   | 91.4                     | 224–582                | 389*                 | 442;<br>482* | 540*         | 15.1                      |
| КС      | 33–131                 | 78                   | 147.2                    | 215–561                | 319*;<br>364*        | –            | 501;<br>539* | 15.9                      |

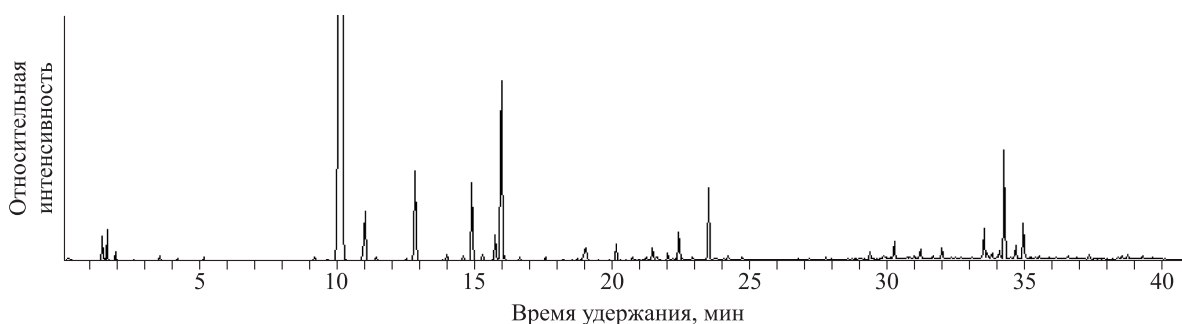
*Примечание.* Инструментальная погрешность определения теплового эффекта ( $Q_{\text{эндо/экзо}}$ ) не превышала 5 %. \* Температура в точке перегиба ДСК-кривой; прочерк – отсутствие максимума на кривой ДСК.

а также результаты ранее проведенных исследований (рис. 2, табл. 5) (Petrulina et al., 2021).

Как видно из табл. 5, различие в составе летучих веществ КЛ и КС проявляется в качественном и количественном отношениях. В коре сосны, например, на долю пиненовой фракции приходится более 60 % от общего содержания летучих веществ, а в коре лиственницы – чуть больше 40 %.

Кроме того, в составе летучих веществ лиственницы присутствуют дитерпены, которые отсутствуют в составе сосны. Легколетучие соединения КЛ и КС существенно различаются по составу сесквитерпенов и кислородсодержащих веществ.

В температурном диапазоне 154(168) – 335(381) °C происходит преимущественное термическое разложение углеводного комплек-



**Рис. 2.** Хроматограмма летучих веществ (на примере КС) – паровая фаза прободобор.

Таблица 5. Состав летучих соединений коры лиственницы и сосны

| Наименование соединения, формула                                     | КЛ                     |                         | КС                     |                         |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
|                                                                      | Время удерживания, мин | Содержание, % от общего | Время удерживания, мин | Содержание, % от общего |
| 1                                                                    | 2                      | 3                       | 4                      | 5                       |
| <i>Монотерпены</i>                                                   |                        |                         |                        |                         |
| $\alpha$ -Туйен, $C_{10}H_{16}$                                      | 9.64                   | 0.40                    | 9.65                   | 0.08                    |
| $\alpha$ -Пинен, $C_{10}H_{16}$                                      | 10.04                  | 34.00                   | 10.09                  | 59.55                   |
| Камфен, $C_{10}H_{16}$                                               | 11.01                  | 1.28                    | 11.01                  | 2.63                    |
| Бицикло[3.1.0]гекс-2-ен,<br>4-метилен-1(1-метилэтил), $C_{10}H_{14}$ | 11.43                  | 0.27                    | 11.43                  | 0.19                    |
| 1,3,5-Циклогептатриен, 3,7,7-триметил, $C_{10}H_{14}$                | 12.51                  | 0.66                    | 12.51                  | 0.10                    |
| $\beta$ -Пинен, $C_{10}H_{16}$                                       | 12.83                  | 7.33                    | 12.83                  | 4.00                    |
| 2,6-Диметил-1,3,5,7-октатетраен, Е,Е-, $C_{10}H_{14}$                | —                      | —                       | 13.84                  | 0.06                    |
| $\beta$ -Мирцен, $C_{10}H_{16}$                                      | 13.99                  | 0.24                    | 14.00                  | 0.27                    |
| $\alpha$ -Фелландрен, $C_{10}H_{16}$                                 | 14.59                  | 0.34                    | 14.60                  | 0.31                    |
| $\delta$ -3-Карен, $C_{10}H_{16}$                                    | 14.90                  | 18.32                   | 14.90                  | 3.10                    |
| $\alpha$ -Терпинен, $C_{10}H_{16}$                                   | 15.29                  | 0.49                    | 15.29                  | 0.28                    |
| о-Цимен, $C_{10}H_{14}$                                              | 15.75                  | 1.25                    | 15.75                  | 1.03                    |
| Лимонен, $C_{10}H_{16}$                                              | 15.95                  | 1.92                    | 15.95                  | 7.72                    |
| $\alpha$ -транс-Оцимен, $C_{10}H_{16}$                               | —                      | —                       | 16.66                  | 0.14                    |
| $\tau$ -Терпинен, $C_{10}H_{16}$                                     | 17.58                  | 0.50                    | 17.58                  | 0.13                    |
| о-Изопропенил толуол, $C_{10}H_{12}$                                 | 18.75                  | 0.57                    | 18.75                  | 0.10                    |
| Терпинолен, $C_{10}H_{16}$                                           | —                      | —                       | 19.02                  | 0.49                    |
| Бензол, 1-метил-4-(1-метилэтенил)-, $C_{10}H_{12}$                   | 19.07                  | 1.28                    | 19.06                  | 0.39                    |
| <i>Сесквитерпены</i>                                                 |                        |                         |                        |                         |
| $\alpha$ -Кубебен, $C_{15}H_{24}$                                    | 29.36                  | 0.19                    | —                      | —                       |
| Циклосативен, $C_{15}H_{24}$                                         | —                      | —                       | 29.65                  | 0.08                    |
| Копаен, $C_{15}H_{24}$                                               | —                      | —                       | 29.92                  | 0.08                    |
| Иланген, $C_{15}H_{24}$                                              | —                      | —                       | 30.10                  | 0.06                    |
| Юнипен, $C_{15}H_{24}$                                               | —                      | —                       | 30.98                  | 0.11                    |
| Юнипен, $C_{15}H_{24}$                                               | 31.20                  | 0.48                    | —                      | —                       |
| Кариофиллен, $C_{15}H_{24}$                                          | 31.68                  | 0.29                    | —                      | —                       |
| Аристолен, $C_{15}H_{24}$                                            | —                      | —                       | 32.45                  | 0.04                    |
| $\alpha$ -Кариофиллен, $C_{15}H_{24}$                                | 32.76                  | 0.24                    | —                      | —                       |
| Бициклогермакрен, $C_{15}H_{24}$                                     | —                      | —                       | 33.64                  | 0.25                    |
| $\alpha$ -Мууролен, $C_{15}H_{24}$                                   | —                      | —                       | 33.80                  | 0.20                    |
| $\beta$ -Кадинен, $C_{15}H_{24}$                                     | —                      | —                       | 34.66                  | 0.45                    |
| Кадина-4,9-диен, $C_{15}H_{24}$                                      | —                      | —                       | 34.95                  | 1.20                    |
| $\alpha$ -Калакорен, $C_{15}H_{20}$                                  | —                      | —                       | 35.21                  | 0.07                    |
| <i>Кислородсодержащие</i>                                            |                        |                         |                        |                         |
| Эвкалиптол, $C_{10}H_{18}O$                                          | —                      | —                       | 16.07                  | 0.17                    |
| Фенхол, $C_{10}H_{18}O$                                              | 20.15                  | 0.18                    | 20.15                  | 0.58                    |
| $\alpha$ -Камфоленал, $C_{10}H_{16}O$                                | —                      | —                       | 20.75                  | 0.09                    |
| транс-Пинокарвеол, $C_{10}H_{16}O$                                   | 21.24                  | 0.25                    | 21.24                  | 0.14                    |
| Камфора, $C_{10}H_{16}O$                                             | 21.48                  | 0.20                    | 21.48                  | 0.43                    |
| $\beta$ -Терпинеол, $C_{10}H_{18}O$                                  | —                      | —                       | 21.59                  | 0.12                    |
| Изоборнеол, $C_{10}H_{18}O$                                          | —                      | —                       | 22.03                  | 0.25                    |
| Пинокамфон, $C_{10}H_{16}O$                                          | —                      | —                       | 22.20                  | 0.08                    |
| Бицикло[2.2.1]гептан-3-он,<br>6,6-диметил-2-метилен, $C_{10}H_{14}O$ | —                      | —                       | 22.29                  | 0.05                    |
| Борнеол, $C_{10}H_{18}O$                                             | 22.43                  | 0.35                    | 22.43                  | 0.98                    |
| $\alpha$ -Терпинеол, $C_{10}H_{18}O$                                 | 23.50                  | 0.66                    | —                      | —                       |
| р-Мента-1,5-диен-8-ол, $C_{10}H_{16}O$                               | —                      | —                       | 22.53                  | 0.10                    |

Окончание табл. 5

| 1                                                                                                                                | 2     | 3    | 4     | 5    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|------|
| 4-Терпинеол, $C_{10}H_{18}O$                                                                                                     | —     | —    | 22.93 | 0.12 |
| Миртенаол, $C_{10}H_{14}O$                                                                                                       | 23.69 | 0.23 | 23.50 | 2.39 |
| Вербенол, $C_{10}H_{14}O$                                                                                                        | 24.22 | 0.63 | —     | —    |
| Метилловый эфир тимолла, $C_{11}H_{16}O$                                                                                         | 25.28 | 0.72 | —     | —    |
| Терпингидрат, $C_{10}H_{20}O_2$                                                                                                  | —     | —    | 27.15 | 0.04 |
| цис-Миртаноол, $C_{10}H_{18}O$                                                                                                   | 26.15 | 0.26 | —     | —    |
| Борнилацетат, $C_{12}H_{20}O_2$                                                                                                  | 27.15 | 0.48 | —     | —    |
| Терпин, $C_{10}H_{20}O_2$                                                                                                        | —     | —    | 27.77 | 0.08 |
| $\delta$ -Кадиноол, $C_{15}H_{26}O$                                                                                              | —     | —    | 38.40 | 0.14 |
| Кадалил, $C_{15}H_{18}$                                                                                                          | —     | —    | 38.52 | 0.12 |
| Дегидроабиетил, $C_{20}H_{28}O$                                                                                                  | 50.80 | 0.28 | —     | —    |
| <i>Дитерпены</i>                                                                                                                 |       |      |       |      |
| Тунберген Цембрен, $C_{20}H_{32}$                                                                                                | 45.95 | 6.27 | —     | —    |
| Фенантрин, 7-этилен-1,2,3,4 а,4б,5,6,7,8,10, 10 а-додекагидро-4а,7-диметил-1-метиллен-, [4AS-(4аа,4аа,7а,10аа)]-, $C_{19}H_{28}$ | 46.10 | 0.25 | —     | —    |
| Биформен, $C_{20}H_{32}$                                                                                                         | 48.59 | 0.24 | —     | —    |

са – гемицеллюлоз и целлюлозы, а в интервале 373(381) – 421(436) °С в основном лигнин и другие термостабильные компоненты ароматической природы подвергаются термодеструкции.

Параллельно с началом термического разложения коры при температуре выше ~170 °С происходит частичное обугливание исследуемых образцов. Образовавшийся уголь окисляется в температурном интервале 571(578) – 698 °С.

Графики разностных зависимостей ТГ и ДСК от температуры ( $\Delta(TG)_{КЛ-КС}$  и  $\Delta(DSC)_{КЛ-КС}$ , см. рис. 1, в) наглядно указывают на три основных стадии ( $20 < t_1 < 200$ ;  $200 < t_2 < 400$ ;  $400 < t_3 < 600$  °С) термодеструкции коры с постоянным отставанием потери массы корой лиственницы от коры сосны, достигающей максимальных значений 6.6 % при 509 °С. Последнее об-

стоятельство свидетельствует о несколько повышенной термоустойчивости коры лиственницы.

Детальное представление о различии по интенсивности и положению «полос фракций» потери массы при термогравиметрии дает сравнение четвертых производных контуров ДТГ =  $f(t)$  термического разложения КЛ и КС (рис. 3).

Анализ зависимости энергии активации от степени термической конверсии КЛ и КС показывает, что термодеструкция экстрактивных веществ, гемицеллюлоз и целлюлозы КЛ и КС в температурном интервале от 168 до ~365 °С с точки зрения кинетики этого процесса протекает практически одинаково, о чем свидетельствует изменение  $E_a$  при  $0.1 < \alpha < 0.4$  (рис. 4).

Существенное различие термодеструкции наблюдается в диапазоне температуры 350–

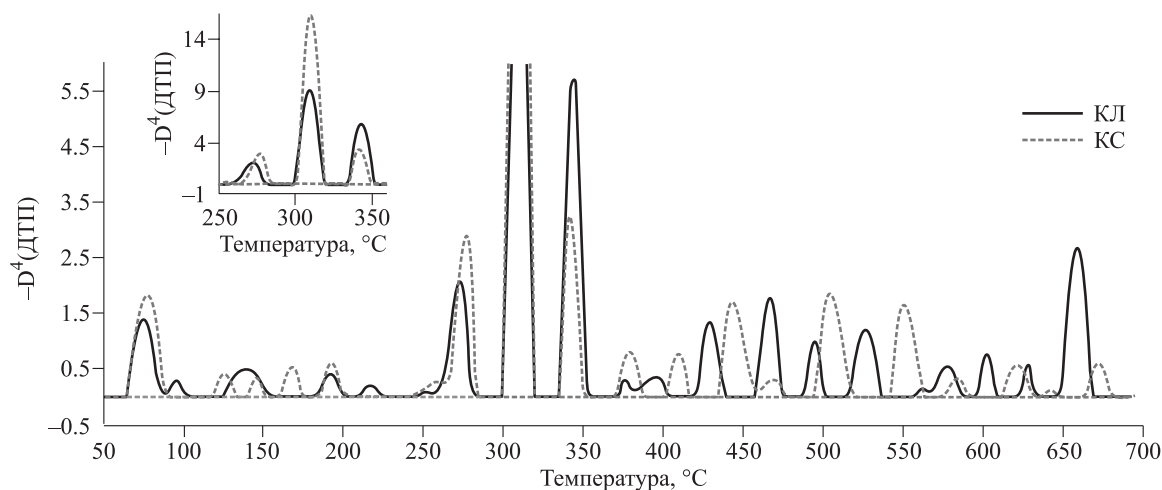
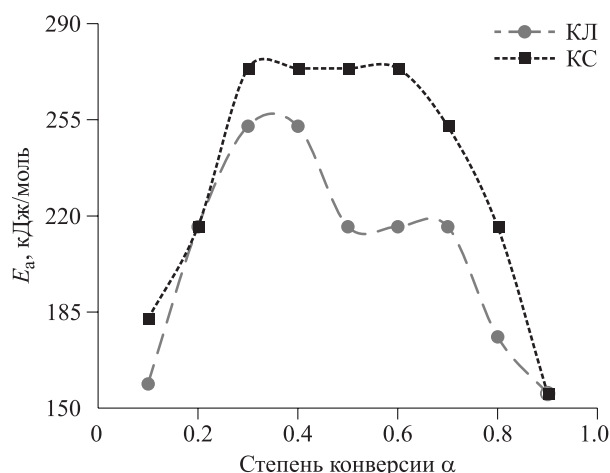


Рис. 3. Четвертые производные скорости потери массы (ДТГ) по температуре при термодеструкции КЛ и КС.





**Рис. 4.** Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции коры от степени конверсии.

550 °С ( $0.4 < \alpha < 0.7$ ) преимущественного разложения лигнина и других термостабильных компонентов коры, а также окисления образовавшегося угля. Средние значения энергии активации при ( $0 < \alpha < 0.9$ ) термического разложения КЛ и КС составляют 206.69 и 235.29 кДж/моль соответственно.

Следует отметить важность термодинамических параметров  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  для эффективного проектирования и требуемого масштабирования процессов термической обработки и пиролиза древесины и коры, поскольку они предоставляют ценную информацию о теплосодержании, осуществимости процесса, протекании непроизвольных реакций и т. п. Расчет термодинамических параметров проведен нами на основе зависимости энергии активации от степени конверсии КЛ и КС, найденной по методу ОФУ

(рис. 4) в соответствии с методикой А. Dave и соавт. (2021).

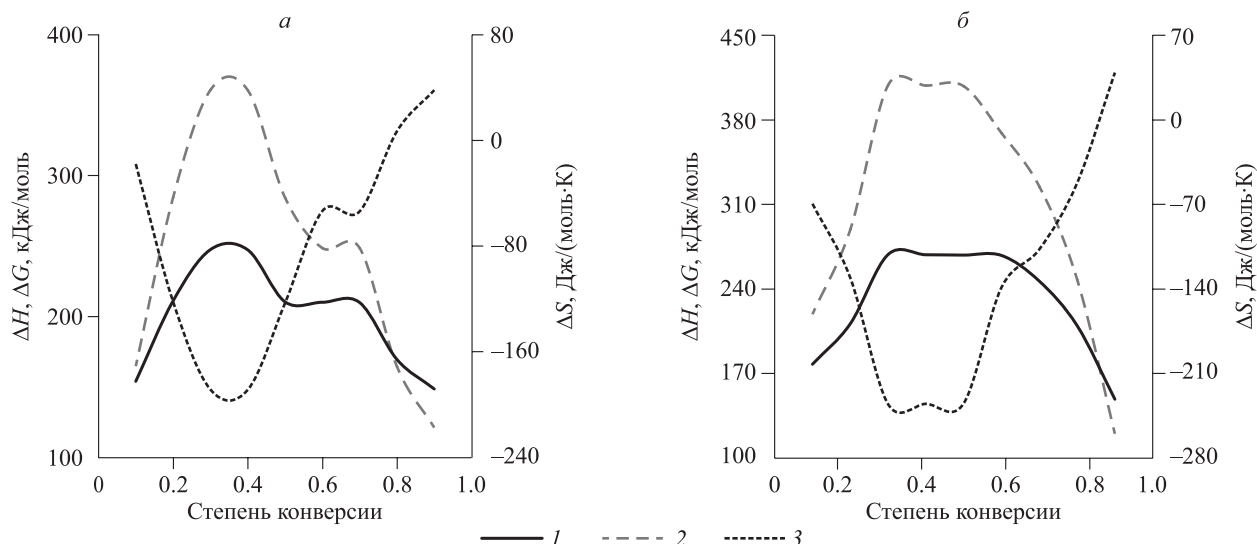
На рис. 5 представлены зависимости термодинамических параметров термодеструкции сухого вещества коры от степени конверсии. Из рис. 4 и 5 видно, что  $\Delta H$  и  $\Delta G$  изменяются симбатно  $E_a$ .  $\Delta H$  отражает теплопередачу между активированным комплексом и реагентами: более высокие значения означают более высокую реакцию способность и более высокую скорость реакции.

Характер зависимостей  $\Delta H$  и  $E_a$  от  $\alpha$  схож: для КЛ и КС при  $E_a > \Delta H$  и всех значениях  $\alpha$ , разность  $(E_a - \Delta H)$  изменяется в пределах  $5.61 \pm 0.61$  кДж/моль.

Энергия Гиббса  $\Delta G$  является мерой самопроизвольности протекания процесса. При  $\Delta G > 0$ , что наблюдается при термодеструкции коры в неизотермических условиях (рис. 5), протекают непроизвольные реакции в результате прогрессирующего нагрева образцов КЛ и КС.

Изменение энтропии  $\Delta S = f(\alpha)$  при  $0 < \alpha < 0.8$  принимает отрицательные значения, а при  $\alpha > 0.8$  достигает +38.2 Дж/(моль · К) для КЛ и +39.1 Дж/(моль · К) для КС. Последнее означает, что при термическом разложении от ~170 до 470 °С для КЛ и до 490 °С для КС, параллельно улетучиванию продуктов термодеструкции происходит образование упорядоченных конденсированных структур при обугливания.

Термограммы, полученные в результате ДСК КЛ и КС при температуре выше 200 °С, характеризуются неодинаковыми параметрами: температурой в точках перегиба и максимумов на кривой теплового потока, а также интенсивно-



**Рис. 5.** Изменение энтальпии (1), свободной энергии Гиббса (2) и энтропии (3) в процессе термического разложения коры лиственницы (а) и сосны (б).

**Таблица 6.** Параметры термической устойчивости коры лиственницы и сосны

| Температурный<br>интервал, град. | $Q_i$ |        | $T_{50}, ^\circ\text{C}$ |       | $R_{50} = T_{50}(\text{ТГ}) / T_{50}(\text{графит})$<br>$T_{50}(\text{графит}) = 823\text{ }^\circ\text{C}$ |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                  | %     | кДж/г  | ТГ                       | ДСК   |                                                                                                             |
| КЛ                               |       |        |                          |       |                                                                                                             |
| 200–280 ( $Q_1$ )                | 1.82  | 0.274  | 384.2                    | 436.5 | 0.467                                                                                                       |
| 280–400 ( $Q_2$ )                | 3.23  | 4.566  |                          |       |                                                                                                             |
| 400–600 ( $Q_3$ )                | 67.95 | 10.263 |                          |       |                                                                                                             |
| КС                               |       |        |                          |       |                                                                                                             |
| 200–280 ( $Q_1$ )                | 1.41  | 0.224  | 381.5                    | 465.1 | 0.464                                                                                                       |
| 280–400 ( $Q_2$ )                | 22.98 | 3.648  |                          |       |                                                                                                             |
| 400–600 ( $Q_3$ )                | 75.60 | 12.000 |                          |       |                                                                                                             |

*Примечание.* Температурные интервалы установлены на основе данных термогравиметрии коры (рис. 1, а, б) и не совпадают с используемыми в О. R. Harvey с соавт. (2012) для пироженных растительных образцов.

стью теплового потока на заключительном этапе термоокислительной деструкции коры. Тепловой поток при термическом разложении КС при  $t > 443 ^\circ\text{C}$  существенно интенсивнее, чем при разложении КЛ (см. рис. 1, в). Вместе с тем интегральные тепловые эффекты термического разложения КЛ и КС довольно близки – 15.1 и 15.9 кДж/г соответственно.

В работах О. R. Harvey с соавт. (2012), С. Santín с соавт. (2017) на примере термического разложения пироженного растительного материала предлагается метод сравнения термодеструкции исследуемых образцов по так называемой парциальной теплоте процесса ( $Q_i$ ) в разных температурных интервалах; по температуре отвечающей 50%-й потере массы сухого вещества в термогравиметрическом опыте ( $T_{50}(\text{ТГ})$ ), и температуре, отвечающей 50 % выделившейся теплоты в опыте ДСК ( $T_{50}(\text{ДСК})$ ), а также с использованием параметра  $R_{50}$ , отражающего степень устойчивости горючего материала к термоокислительной деструкции по сравнению с графитом (табл. 6).

Из трех классов устойчивости горючего материала в соответствии с работой О. R. Harvey с соавт. (2012): А –  $R_{50} < 0.50$ , слабая термоустойчивость (recalcitrance); В –  $0.5 \leq R_{50} < 0.70$ , средняя; С –  $R_{50} > 0.70$ , высокая, независимо от выбранных температурных интервалов для  $Q_i$ , кора хвойных попадает в класс А. Переход любого материала растительного происхождения из класса А в класс В по принятому в О. R. Harvey с соавт. (2012) способу определения устойчивости к термоокислительной деструкции невозможен принципиально, так как границе между классами А и В отвечает температура 50%-го термического разложения натуральных растительных образцов меньше  $411 ^\circ\text{C}$ .

В данном случае значения параметра  $R_{50}$  для КЛ и КС очень близки. Существенно различное распределение  $Q_i$  (%) для КЛ и КС обуславливает соответствующие вклады парциальных теплот  $Q_i$  (кДж/г) в интегральный экзотермический эффект термоокислительной деструкции коры (табл. 6).

Большой практический интерес, по нашему мнению, представляют результаты анализа продуктов флэш пиролиза КЛ и КС как сырья для пиролитической переработки с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. На рис. 6 представлены типичные пирограммы КЛ и КС, а в табл. 7 – идентифицированные продукты.

Всего в экспериментах по Пи-ГХМС коры идентифицировано по 55 соединений на пирограммах КЛ и КС. Продукты пиролиза – это в основном производные углеводного и полифенольного комплексов вещества коры. Как видно из табл. 7, качественно составы пиролизатов КЛ и КС довольно схожи. Главное различие заключается в их относительном содержании.

Среди установленных соединений в пиролизате коры лиственницы преобладали (в %) глицидол (3.47), ацетон (4.59), 2,3-бутандион (1.02), фуран, 2-метил- (1.07), 2-пропанон, 1-гидрокси- (1.33), фурфурол (1.13), фенол (1.70), оксазолидин, 2,2-диэтил-3-метил-фенил (1.00), фенил, 2-метил- (1.54), р-крезол (2.33), фенол, 2-метокси- (1.54), креозол (2.66), катехол (4.57), 5-гидроксиметилфурфурол (1.17), 1,2-бензенидиол, 4-метил- (4.04), 2-метокси-4-винилфенол (3.50), ванилин (1.11), β-D-глюкопираноза, 1,6-ангидро- (2.93), транс-изоэвгенол (2.00), кониферилловый альдегид (1.04), (Е)-3,3'-диметокси-4,4'-дигидроксиستيرбен (1.22), g-ситостерол (1.61).

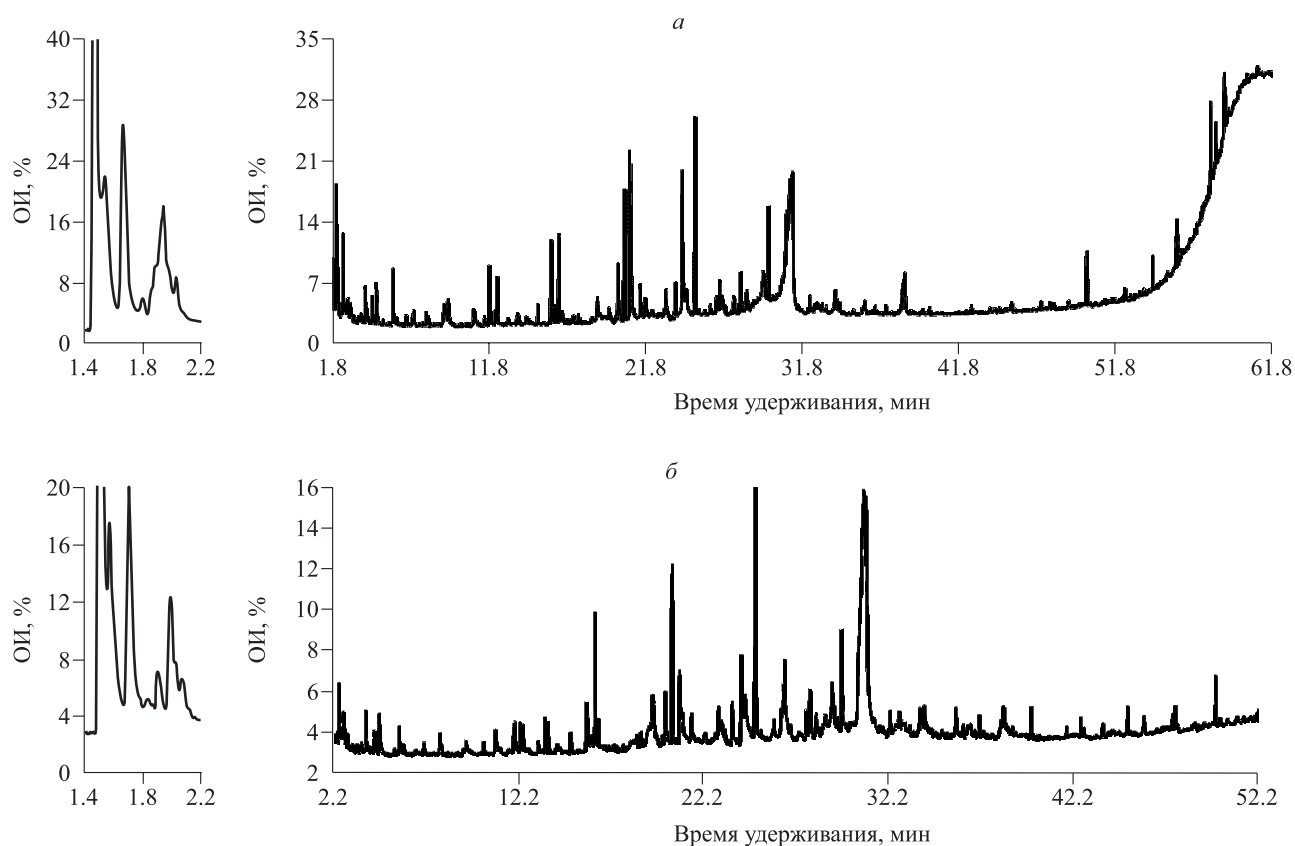


Рис. 6. Типичные пирограммы коры лиственницы и сосны. ОИ – относительная интенсивность.

Преобладающими продуктами пиролиза коры сосны являются (в %) глицидол (2.87), ацетон (3.21), 2,3-бутандион (1.54), фурфурол (10.66), *p*-крезол (1.19), фенол, 2-метокси- (2.00), креозол (2.45), катехол (5.10), бензофуран, 2,3-дигидро- (2.56), 1,2-бензендиол, 4-метил- (3.37), 2-метокси-4-винилфенол (3.75),  $\beta$ -D-глюкопираноза, 1,6-ангидро- (1.73), транс-изовангенол (1.54), апоцинин (8.79), гексадекановая кислота, 2-гидрокси-1-(гидроксиметил) этиловый эфир (1.35), (E)-3,3'-диметокси-4,4'-дигидроксистильбен (1.08), *g*-ситостерол (1.31).

Большое различие наблюдается в содержании фурфурола, в пиролизате КС его на 9.5 % больше, чем в КЛ. Можно отметить, что в составе продуктов пиролиза КС больше по массовой доле соединений, образующихся в результате термического разложения полифенольного комплекса.

В сравнительно небольших количествах в пиролизатах КЛ и КС присутствуют соединения, используемые в производстве различных товаров. Так, уксусная кислота используется в качестве пищевой добавки, а также является хорошим антимикробным агентом благодаря ее способности снижать pH. Ее используют для получения ацетона – широко используемого органического растворителя.

Ванилин очень востребован как ароматизатор пищевых продуктов и компонент парфюмерных композиций. В фармакологии он применяется при производстве антигипертензивных препаратов (Chen et al., 2019).

Эвгенол обладает пряным ароматом гвоздики. Он используется в пищевой промышленности, а также в качестве ароматизатора при изготовлении косметики, мыла, табачной продукции и т. д. (Гайле и др., 2000). Обладая бактерицидным действием, эвгенол используется в стоматологии в качестве антисептика и анальгетика (Jadhav et al., 2004).

Фуран, 2-метил- находит применение в фармацевтической промышленности при производстве витамина B<sub>1</sub>, хлорохин и прометазин фосфата (Carrasco et al., 2018).

2-метокси-4-винилфенол, фенол, 4-этил-2-метокси- используются в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок и ароматизаторов (Chen et al., 2019).

Поскольку в составе пиролизатов значительную долю составляют продукты фенольного характера, то для разделения пиролизной жидкости (ПЖ) предлагается достаточно простая трехстадийная схема фракционирования (Валеева, 2022) с получением основного про-

**Таблица 7.** Продукты флэш-пиролиза коры лиственницы и сосны

| Компонент                                   | КЛ      |      | КС      |       | Происхождение |
|---------------------------------------------|---------|------|---------|-------|---------------|
|                                             | ВУ, мин | А, % | ВУ, мин | А, %  |               |
| 1                                           | 2       | 3    | 4       | 5     | 6             |
| Глицидол                                    | 1.58    | 3.47 | 1.60    | 2.87  |               |
| Ацетон                                      | 1.73    | 4.59 | 1.67    | 3.21  | ПС            |
| 2,3-Бутандион                               | 1.98    | 1.02 | 1.98    | 1.54  | ПС            |
| Уксусная кислота                            | 2.03    | 0.73 | 2.11    | 0.73  | ПС            |
| Фуран, 2-метил-                             | 2.09    | 1.07 | —       | —     | ПС            |
| 2-Пропанон, 1-гидрокси-                     | 2.48    | 1.33 | 2.50    | 0.93  |               |
| Гептан, 1-фтор-                             | —       | —    | 2.69    | 0.47  | ПС            |
| 1-Гептен                                    | 2.81    | 0.34 | 2.75    | 0.20  |               |
| Фуран, 2,5-диметил-                         | 2.91    | 0.41 | —       | —     | ПС            |
| Пропановая кислота, 2-оксо-, метиловый эфир | —       | —    | 4.43    | 0.37  |               |
| 2-Пропанон, 1-гидрокси-                     | 3.83    | 0.70 | —       | —     |               |
| Пропановая кислота, 2-оксо-, метиловый эфир | 4.38    | 0.49 | —       | —     |               |
| 1-Гептен, 3-метил-                          | 4.51    | 0.21 | —       | —     |               |
| Фурфурол                                    | 5.64    | 1.13 | 5.67    | 10.66 | ПС            |
| 4-Циклопентен-1,3-дион                      | 6.70    | 0.15 | 5.80    | 0.17  | ПС            |
| 2-Фуранметанол                              | —       | —    | 6.43    | 0.19  |               |
| Стирол                                      | 7.73    | 0.22 | 7.84    | 0.08  | ПС            |
| 1-Нонен                                     | 8.00    | 0.21 | 8.06    | 0.21  | ПС*           |
| Гексанал, 3-метил-                          | 8.86    | 0.98 | 8.88    | 0.83  |               |
| 2-Циклопентен-1-он, 2-гидрокси-             | 9.33    | 0.63 | 9.40    | 0.31  |               |
| Камфен                                      | —       | —    | 10.32   | 0.17  |               |
| 2-Фуранкарбоновый альдегид, 5-метил-        | 10.89   | 0.43 | 10.84   | 0.15  | ПС            |
| Фенол                                       | 11.98   | 1.70 | 12.05   | 0.59  | ПС            |
| 1-Децен                                     | 12.19   | 0.30 | 12.36   | 0.37  | Л             |
| 2-Циклопентен-1-он, 2-гидрокси-3-метил-     | —       | —    | 13.58   | 0.12  |               |
| Оксазолидин, 2,2-диэтил-3-метил-            | 12.25   | 1.00 | —       | —     |               |
| о-Цимен                                     | —       | —    | 13.66   | 0.44  |               |
| D-Лимонен                                   | —       | —    | 13.73   | 0.34  |               |
| Фенил, 2-метил-                             | 15.05   | 1.54 | 15.11   | 0.33  | Л             |
| p-Крезол                                    | 15.90   | 2.33 | 15.91   | 1.19  | Л             |
| Фенол, 2-метокси-                           | 16.36   | 1.54 | —       | —     | Л             |
| 1-Ундецен                                   | 16.40   | 0.15 | —       | —     |               |
| Фенол, 2-метокси-                           | —       | —    | 16.41   | 2.00  | ПС            |
| 1-Ундецен                                   | —       | —    | 16.60   | 0.29  | Л*            |
| Мальтол                                     | 17.15   | 0.10 | 17.15   | 0.05  | Л*            |
| Фенол, 3,5-диметил-                         | 18.76   | 0.39 | —       | —     | Л             |
| Фенол, 4-этил-                              | 19.60   | 0.20 | —       | —     | Л             |
| Креозол                                     | 20.54   | 2.66 | 20.59   | 2.45  | Л             |
| Катехол                                     | 20.91   | 4.57 | 21.05   | 5.10  | Л             |
| Бензофуран, 2,3-дигидро-                    | 21.60   | 0.70 | 21.60   | 2.56  | Л*            |
| 5-Гидроксиметилфурфурол                     | 21.75   | 1.17 | 21.73   | 0.59  | ПС            |
| 1,2-Бензендиол, 3-метил-                    | 23.05   | 0.81 | 23.05   | 0.37  | Л*            |
| Фенол, 4-этил-2-метокси-                    | 23.80   | 0.72 | 23.86   | 0.69  | Л             |
| 1,2-Бензендиол, 4-метил-                    | 24.20   | 4.04 | 24.16   | 3.37  | Л*            |
| 2-Метокси-4-винилфенол                      | 25.06   | 3.50 | 25.10   | 3.75  | Л             |
| Фенол, 4-(2-пропенил)-                      | 25.89   | 0.12 | 25.96   | 0.42  | Л             |
| Эвгенол                                     | 26.53   | 0.77 | 26.53   | 0.65  | Л             |
| 1-Тетрадецен                                | 27.74   | 0.26 | 27.75   | 0.37  |               |



Окончание табл. 7

| 1                                                  | 2     | 3     | 4     | 5     | 6  |
|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|----|
| Ванилин                                            | 28.01 | 1.11  | 28.06 | 0.70  | Л  |
| Транс-изоэвгенол                                   | 28.27 | 0.34  | 28.36 | 0.35  | Л  |
| b-D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-                    | 29.30 | 2.93  | 29.31 | 1.73  | ПС |
| Транс-изоэвгенол                                   | 29.73 | 2.00  | 29.66 | 1.54  | Л  |
| Апоцинин                                           | 30.84 | 1.94  | 30.82 | 8.79  |    |
| b-D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-                    | 30.87 | 1.75  | 31.03 | 20.14 | ПС |
| b-D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-                    | 31.27 | 13.95 | —     | —     | ПС |
| 2-Пропанон, 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)          | 32.28 | 0.56  | 32.28 | 0.31  | ПС |
| Цетен                                              | —     | —     | 34.18 | 0.28  |    |
| 1-Пропанол, 3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1-ацетат | 35.85 | 0.40  | 35.94 | 0.56  |    |
| 1-Гептадецен                                       | 37.12 | 0.20  | —     | —     |    |
| (Е)-4-(3-Гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенол    | —     | —     | 38.52 | 0.91  | Л  |
| Кониферилловый альдегид                            | 38.24 | 1.04  | 38.24 | 0.65  | Л  |
| (Е)-4-(3-Гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенил    | 38.41 | 0.66  | —     | —     |    |
| 1-Нонадецен                                        | 42.61 | 0.19  | 42.61 | 0.31  |    |
| 1-Гептакозанол                                     | 54.21 | 0.78  | 54.26 | 0.34  |    |
| Гексадекановая кислота,                            | —     | —     | 56.00 | 1.35  |    |
| 2-гидрокси-1-(гидроксиметил)этиловый эфир          |       |       |       |       |    |
| (Е)-3,3'-Диметокси-4,4'-дигидроксистильбен         | 57.88 | 1.22  | 57.88 | 1.08  |    |
| g-Ситостерол                                       | 58.71 | 1.61  | 58.74 | 1.31  |    |

Примечание. ВУ – время удерживания; А – относительная площадь пика, прямо пропорциональна массовой доле компонента; ПС – полисахариды; Л – лигнин. Суммарная площадь идентифицированных пиков КЛ – 77.6 %, КС – 89.7 %. Вероятность соответствия с базой данных NIST 91 – 99 %. \* Предположительное происхождение, требующее дополнительного подтверждения.

дукта – комплекса фенольных производных, – имеющего практическое применение при создании новых композиций фенолформальдегидных смол (Валеева и др., 2021), в производстве жестких пенополиуретанов (Валиуллина и др., 2021) и т.п. (рис. 7).

На первом этапе пиролизная жидкость (ПЖ-1) подвергается вакуумной разгонке для удаления уксусной кислоты и летучих терпеноидов. Далее полученный остаток (ПЖ-2) подвергается последовательно водной экстракции для выделения углеводных компонентов и органическим растворителем для извлечения нейтральных веществ. Неэкстрагируемый остаток представляет собой фенольный комплекс (ФК).

В исследовании использовались аналитические приборы и оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов измерений с помощью методов ТГ/ДТГ, ДСК, ГХ/МС, Пи-ГХ/МС и рассчитанных параметров физико-химических свойств коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной установлены их сходства и различия.

Представленные данные термического анализа коры сибирских хвойных пород свиде-

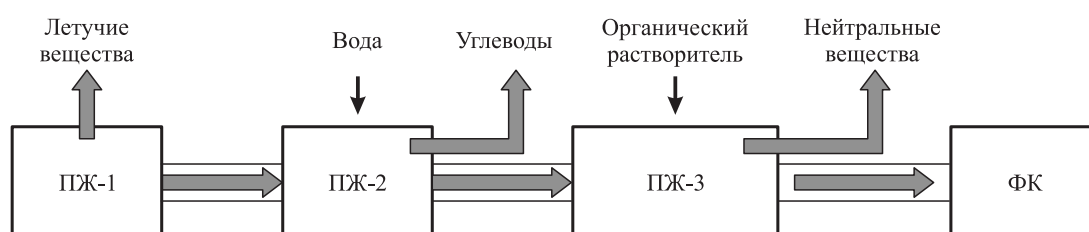


Рис. 7. Схема фракционирования жидких продуктов быстрого пиролиза (Валеева, 2022), которая может быть использована для фракционирования ПЖ коры сосны и лиственницы.

тельствуют о возможности ее использования в качестве смешанного насыпного теплоизоляционного материала с улучшенными санитарными свойствами, обусловленными пролонгированной эмиссией биологически активных терпенов, а также в качестве сырья для производства биотоплива (например, пеллет или композитных с отходами зернопроизводства топливных брикетов) с приемлемой удельной теплотой сгорания около 20 МДж/кг.

В состав продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны входят соединения, которые применяются в производстве фенолформальдегидных смол, пенополиуретанов, синтетической резины, пестицидов; используются как ароматизаторы в парфюмерии и пищевой промышленности; являются прекурсорами для синтеза веществ, применяемых для создания композиций в парфюмерии и фармацевтике и т. п., что указывает на экономическую целесообразность использования коры в качестве сырья для пиролизической переработки с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анучин Н. П. Лесная таксация. 6-е изд. М.: ВНИИЛМ, 2004. 552 с.
- Валеева А. Р., Валиуллина А. И., Бикбулатова Г. М., Башкиров В. Н. Уменьшение массовой доли свободного формальдегида в фенолоформальдегидных смолах с замещением фенола жидкими продуктами пиролиза древесины // Деревообр. пром-сть. 2021. № 3. С. 94–102.
- Валеева А. Р. Применение жидких продуктов быстрого пиролиза древесных отходов в качестве компонента фенолоформальдегидных смол: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.21.03. Казань: КНИТУ, 2022. 16 с.
- Валиуллина А. И., Грачев А. Н., Валеева А. Р., Бикбулатова Г. М., Забелин С. А., Башкиров В. Н. Использование биополиолов, полученных из жидких продуктов пиролиза березовых опилок, в качестве возобновляемого компонента в производстве жестких пенополиуретанов // Все материалы. Энциклопед. справочник. 2021. № 10. С. 41–48.
- Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок: справочник. СПб.: Химиздат, 2000. 544 с.
- Лоскутов С. Р., Петрунина Е. А., Шапченкова О. А., Плещинник М. А., Стасова В. В. Физико-химические показатели коры лиственницы сибирской: натуральной, химически модифицированной и после адсорбции катионов тяжелых металлов // Лесн. вестн. 2020. Т. 24. № 2. С. 98–110.
- Лотова Л. И. Анатомия коры хвойных. М.: Наука, 1987. 152 с.
- Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
- Рязанова Т. В., Ренях С. М. Химия и технология коры. Красноярск: КГТА, 1996. 302 с.
- Семенович А. В., Лоскутов С. Р. Адсорбция катионных красителей модифицированной корой хвойных древесных пород // Хим. раст. сырья. 2004. № 3. С. 121–125.
- Baroni É. G., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y. J., Tinoco K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. N. 2. P. 909–917.
- Carrasco E., Smith K. J., Meloni G. Synchrotron photoionization study of Furan and 2-Methylfuran reactions with Methylidyne radical (CH) at 298 K // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. N. 1. P. 280–291.
- Chen H., Yue X., Yang J., Lv C., Dong S., Luo X., Sun Z., Zhang Y., Li B., Zhang F., Gu H., Yang Y., Zhang Q., Ge S., Bi H., Zheng D., Zhao Y., Li C., Peng W. Pyrolysis molecule of *Torreya grandis* bark for potential biomedicine // Saudi J. Biol. Sci. 2019. V. 26. Iss. 4. P. 808–815.
- 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. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01749-7> (Publ. online: 14 July 2021).
- Dibdiakova J., Wang L., Li H. Characterization of ashes from *Pinus Sylvestris* forest biomass // The 7<sup>th</sup> Int. Conf. Appl. Energy – ICAE2015 Energy Proc. 2015. V. 75. P. 186–191.
- Dulman V., Odochian L., Dumitras M., Cucu-Man S. A study by non-isothermal thermal methods of spruce wood bark materials after their application for dye removal // J. Serb. Chem. Soc. 2005. V. 70. N. 11. P. 1325–1333.
- Harvey O. R., Kuo L.-J., Zimmerman A. R., Louchouart P., Amonette J. E., Herbert B. E. An index-based approach to assessing recalcitrance and soil carbon sequestration potential of engineered black carbons (biochars) // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. N. 3. P. 1415–1421.
- Jadhav D. K., Khandelwal K. R., Ketkar A. R., Pisal S. S. Formulation and evaluation of mucoadhesive tablets containing eugenol for the treatment of periodontal diseases // Drug Develop. Industr. Pharm. 2004. V. 30. N. 2. P. 195–203.
- 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. V. 78. P. 1009–1027.
- Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Chem. Soc. Jap. 1965. V. 38. N. 11. P. 1881–1886.
- Páztory Z., Mohácsiné I. R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark // BioRes. 2016. V. 11. N. 3. P. 7859–7888.
- Petrutina 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'ya (Chem. Plant Raw Mat.). 2021. N. 2. P. 103–107.
- Santín C., Doerr S. H., Merino A., Bucheli T. D., Bryant R., Ascough P., Gao X., Masiello C. A. Carbon sequestration potential and physicochemical properties differ between wildfire charcoals and slow-pyrolysis biochars // Sci. Rep. 2017. V. 7. Article number: 11233.
- Shangguan W., Chen Z., Zhao J., Song X. Thermogravimetric analysis of cork and cork components from *Quercus variabilis* // Wood Sci. Technol. 2018. V. 52. P. 181–192.

Shao Q., Wang C., Liu H., Wang Y., Guo J. Reaction mechanism and evolved gases of larch bark pyrolysis by TG-FT-IR analysis // Wood Sci. Technol. 2019. V. 53. Iss. 5. P. 101–118.

Yue X., Li X., Chen X., Ashraf M. A., Liu Z., Bi H., Zheng D., Zhao Y., Peng W. Molecules and functions of *Cornus officinalis* bark volatiles // Emir. J. Food Agr. 2018. V. 30. Iss. 10. P. 828–838.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF LARCH AND PINE BARK: THERMAL ANALYSIS AND ANALYTICAL PYROLYSIS

E. A. Petrunina<sup>1</sup>, S. R. Loskutov<sup>1</sup>, T. V. Ryazanova<sup>2</sup>, A. A. Aniskina<sup>1</sup>,  
G. V. Permyakova<sup>1</sup>, V. V. Stasova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V. N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Science, Siberian Branch  
Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch  
Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

<sup>2</sup> Reshetnev Siberian State University of Science and Technology  
Prospekt Mira, 82, Krasnoyarsk, 660049 Russian Federation

E-mail: petrunina@ksc.krasn.ru, lsr@ksc.krasn.ru, tatyana-htd09@mail.ru, aniskina\_a@ksc.krasn.ru, vistasova@mail.ru

The study focuses on the thermal analysis and flash pyrolysis of bark of Siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb.) and Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). Using thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), a number of patterns of thermal decomposition of bark were established. The fourth derivatives of the DTG contours revealed differences in the “fractionality” of mass loss during heating of the bark samples. The thermal decomposition kinetics of bark was investigated using the Ozawa – Flynn – Wall isoconversion method. The obtained dependence of the activation energy ( $E_a$ ) on the conversion degree was used to calculate the thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$ ) of thermal decomposition. The mean values of  $E_a$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  were 206.7, 201.1, 248.7 kJ/mol and –78.0 J/(mol×K) for larch bark (LB) and 235.3, 229.7, 310.6 kJ/mol and –129.4 J/(mol×K) for pine bark (PB). The composition of mono-, sesqui-, diterpenes and oxygen-containing hydrocarbons of bark was determined by headspace GC/MS analysis. 37 and 41 volatile organic compounds were identified for LB and PB, respectively. The thermal stability of LB and PB was characterized using recalcitrant indices calculated from TG and DSC data. Integral values of exothermic effects of thermo-oxidative degradation were 15.1 kJ/g for LB and 15.9 kJ/g for PB. 55 flash pyrolysis products were identified, which accounted for 77.6 % of the total peak area for LB and 89.7 % for PB.

**Keywords:** bark, larch, pine, thermal analysis, analytical pyrolysis.

**How to cite:** Petrunina E. A., Loskutov S. R., Ryazanova T. V., Aniskina A. A., Permyakova G. V., Stasova V. V. Comparative analysis of physical-chemical properties of larch and pine bark: thermal analysis and analytical pyrolysis // *Sibirskij Lesnoj Zhurnal* (Sib. J. For. Sci.). 2022. N. 4. P. 35–49 (in Russian with English abstract ).