

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.092-977

DOI 10.26456/vtchem2026.2.12

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА

Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.А. Степачева, М.Г. Сульман

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

В статье представлены данные исследования процесса термической деструкции щелочного лигнина ели с помощью методов термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектропии. Представлены экспериментальные данные, на основании которых проведено кинетическое моделирование и рассчитаны параметры Аррениуса, полученные с помощью модельнезависимых методов и метода нелинейной регрессии. Предложен формально кинетический механизм термической деструкции щелочного лигнина ели.

Ключевые слова: щелочной лигнин, термический анализ, кинетика деструкции

Введение

Лигнин является вторым по распространенности полимерным материалом в природе после целлюлозы и на его долю приходится 10–30% (масс.) от лигноцеллюлозной биомассы.

Лигнины, как правило, представляют собой нерегулярные структуры, образующие высоко конденсированные перекрестно-сшитые полимерные сети, придающие биомассе механическую прочность, а также жесткость для сопротивления внешним силам [1].

Структурно лигнины представляют собой трехмерные аморфные полимеры, состоящие из трех типов монолигнолов с различными межзвенными связями, включая эфирные связи (например, α -О-4, 5-О-4 и β -О-4) и конденсированный углерод – углеродные связи (например, 5-5, β - β , β -5 и β -1 связи) [2]. Данные элементарные звенья также называются фенилпропановыми единицами, которые условно обозначаются как С₆-С₃ или как единицы С₉ (см. рисунок 1).

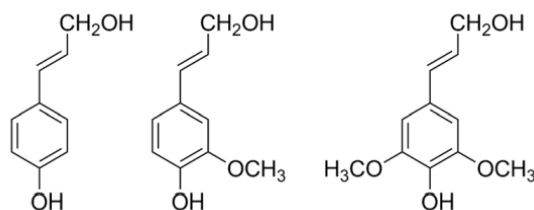


Рис 1. Три типа монолигнолов слева-направо
(п-кумариловый спирт, конифериловый спирт и синапиловый спирт)

Более древний по эволюционному происхождению хвойный лигнин, характеризуется более простым химическим строением, чем лигнин лиственных пород, поскольку состоит в основном из гваяцилпропановых структурных единиц (G-единицы). В состав лиственного лигнина входят как гваяцилпропановые единицы, так и сиригинилпропановые единицы. Гваяцилпропановые единицы рассматриваются как производные пирокатехина. Спиригинилпропановые единицы (S – единицы) как производные пирогаллола.

На предприятиях лигнин складывается в отвалах и оказывает негативное влияние на окружающую среду. Значительные количества лигнина образуются при гидролизных производствах, ксилита, кормовых дрожжей и проч. В большом количестве лигнины образуются при производстве бумаги. В зависимости от технологии получения целлюлозы может образовываться сульфатный или сульфитный лигнин.

Сульфатный лигнин широко применяется в различных целях для получения фенолформальдегидных смол, древесных плит, картона, пластификатора бетонов, керамики и огнеупоров; в качестве сырья для аэрогелей – изоляционных материалов, а также в энергетических целях. Поэтому исследование процесса термической деструкции лигнина является важной задачей для многих практических приложений.

Методы и методики

В качестве сырья использовался чистый образец щелочного лигнина или экстрагированного щелочной среде (pH = 10,5). Исследование термической деструкции образца лигнина было выполнено с помощью термовесов NETZSCH TG IRIS 209 F1. Данные для исследования кинетических закономерностей получены посредством термического анализа в интервале от 50 до 600 °C в среде аргона. Образцы помещались в алюминиевые тигли и нагревались с различной скоростью, которая составляла 2,5; 5; 7,5 и 10 °C/мин. Обработка кинетических закономерностей осуществлялась с помощью программы NETZSCH «Termokinetik 3.1».

Следует отметить, что данные термогравиметрического анализа также применялись для разделения совмещенных эффектов потери массы образца в ходе термодеструкции образца лигнина с помощью программы NETZSCH «Peak Separation». Тепловые эффекты, сопровождающие процесс термодеструкции образца лигнина были исследованы с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix.

Масс-спектроскопическое исследование летучих продуктов термической деструкции щелочного лигнина ели проводилось с помощью квадрупольного масс-спектрометра NETZSCH 403C Aeolos. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии проводилось при условиях, аналогичных термогравиметрическому анализу.

Результаты и обсуждения

Результаты проведенных исследований процесса термодеструкции щелочного лигнина представлены на рисунке 2а, согласно которым процессу деструкции исследуемого образца соответствует три эффекта потери массы максимумы, которых

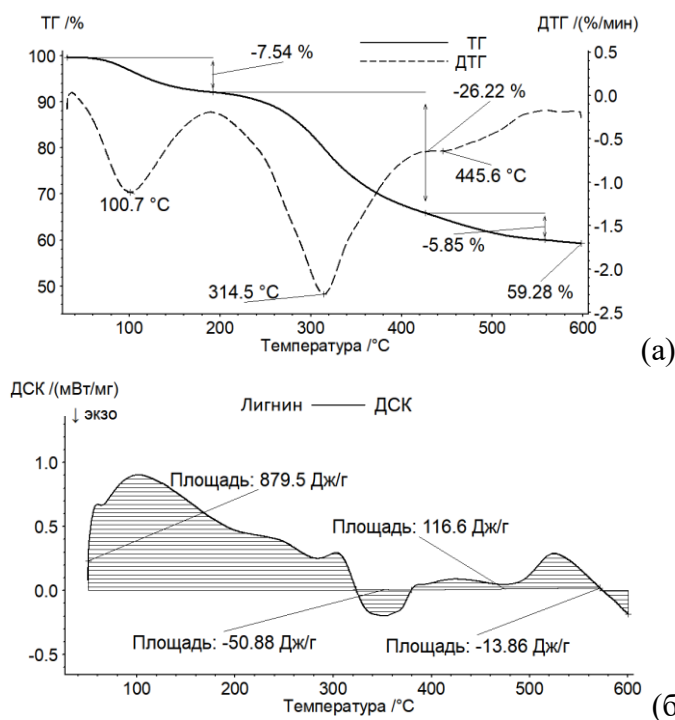


Рис. 2. Данные анализа ТГ, ДТГ (а) и ДСК (б) образца лигнина ели

наблюдаются при температурах 100,7°C; 314,5°C и 445,6°C. Данные пики соответствуют потере влаги и процессам более глубокого термического распада лигнина с отрывом ряда функциональных групп и образованием других летучих соединений.

Исследованный образец лигнина обладает относительно небольшим выходом летучих продуктов по сравнению другими компонентами растительной биомассы, что весьма характерно для различных типов лигнинов, которые обладают достаточно высокой термостойкостью. Нагрев образца в среде аргона до 600°C со скоростью нагрева 10 °C/мин способствовал формированию твердого углеродного остатка с массовым выходом 59,28%. Литературные источники также подтверждают низкий выход летучих продуктов при термической деструкции лигнинов [3, 4].

Полученные результаты анализа образца елового лигнина методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что в интервале температур до 320 °C эффекты потери влаги образца и термической деструкции носят эндотермический характер (см. рисунок 2б). В интервале от 320 до 380 °C наблюдается экзотермический эффект, вероятно, связанный с процессами конденсации низкомолекулярных фенолов.

Разделение совмещенных эффектов процесса термодеструкции лигнина ели представлено на рисунке 4(а). Анализируя данные рисунка 3(а), можно сделать вывод, что процесс протекает в 4 основные стадии, причем масса летучих продуктов, образующихся на разных стадиях термодеструкции, принимает различные значения.

Парциальная площадь стадий термодеструкции 1 – 4 составляет 19,9%; 32,3%; 27,4% и 20,4% соответственно. Стадия 1 соответствует сушке образца и выделению летучих продуктов термодеструкции, образуемых при разрушении органических компонентов лигнина низкой термостойкости – фенольных жирных кислот их эфиров и солей. Стадии 2 и 3 отвечают процессам глубокого разрушения лигнина, которые протекают в близких температурных интервалах и являются экзотермическими, согласно данным рисунка 2(б). Стадия 4 эндотермична, протекает в достаточно широком температурном диапазоне и, вероятно, связана с процессами дальнейшего разрушения структуры лигнина. Согласно данным, представленным на рисунке 3(б), летучие продукты термической деструкции лигнина соответствуют молекулярно – массовому распределению от 2 до 90 Да.

Моделирование кинетики процесса термодеструкции на первом этапе было выполнено с применением модельнезависимых методов. Кинетические данные, полученные при использовании различных модельнезависимых методов, представлены в таблице 1. Согласно

полученным кинетическим данным, представленным в таблице 1 можно отметить, что данные модели имеют весьма большой разброс в значениях вычисляемых кинетических параметров процесса термодеструкции. Это может объясняться общей особенностью модельнезависимых методов, которые рассматривают сложный процесс термической деструкции как одностадийный.

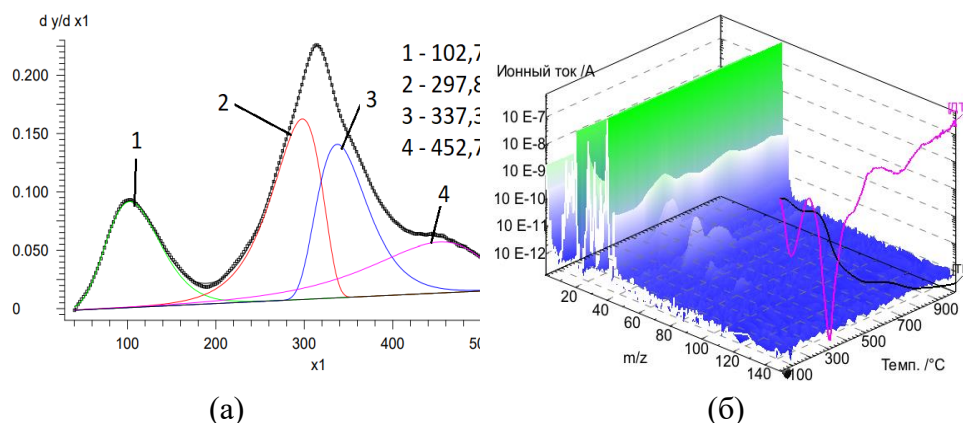


Рис. 3. Разделение пиков термической деструкции щелочного лигнина ели с помощью программы NETZSCH «Peak Separation» (а) и данные ТГМС процесса термической деструкции образца лигнина (б)

Следует отметить, что информация, полученная модельнезависимыми методами, необходима для статистически достоверного определения модели процесса методом нелинейной регрессии.

Таблица 1.

Кинетические данные, полученные с помощью модельнезависимых методов

Параметр	Метод 1641	ASTM E698	Фридман	Озава-Флин-Волл
Еакт, кДж/моль	83,4±19,9	149,4±14,6	90-(0)-260-280	80-(0)-250-270
log(A), c ⁻¹	8,7	11,0	8-(0)-23-22	7-(0)-17-19

На рисунках 4 и 5 соответственно представлены зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии лигнина согласно применяемым моделям Озава-Флин-Волла и Фридмана. Зависимости, представленные на рисунках 4(а) и 5(а), характеризуются достаточно высокими начальными уровнями кинетических параметров процесса и далее следует их снижение до нулевых значений, после чего следует резкий выход на

плато, как энергии активации, так и предэкспоненты процесса на основной и завершающей стадиях процесса термодеструкции.

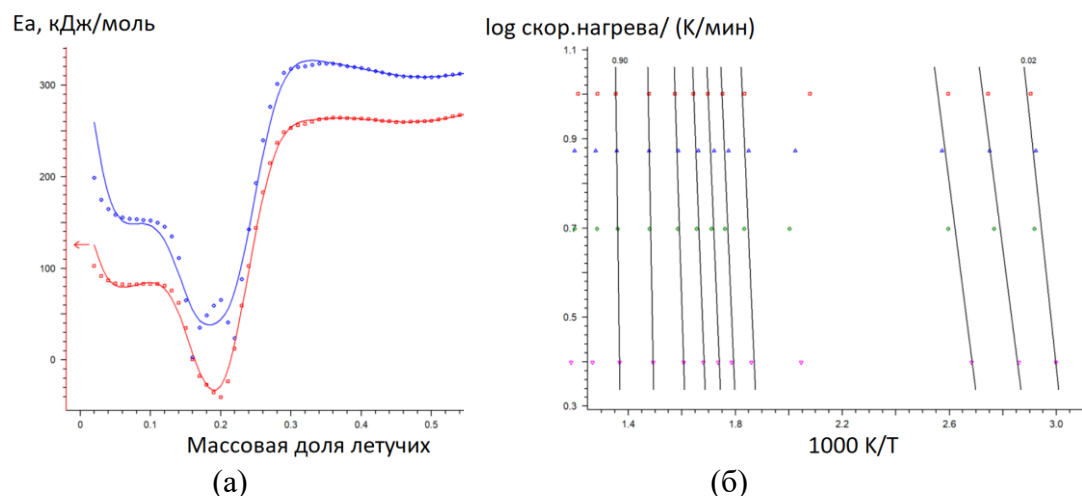


Рис. 4. Графики зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии образца (а) и скорости нагрева от обратной температуры (б) в процессе термодеструкции лигнина ели согласно модели Озавы-Флин-Волла

Рисунок 5(а) полученный с помощью модели Фридмана достаточно схож с данными по модели Озавы-Флин-Волла. Представленные на рисунке 5(б) графики функции $\log(dx)/dt = f(1/T)$, построенные при расчете модели по методу Фридмана и данные на рисунке 4(б) полученным по модели Озавы-Флин-Волла фиксируют изменение наклона линий прямо пропорциональных энергии активации с увеличением степени превращения, что свидетельствует о наличии более чем одной стадии термодеструкции в исследуемом температурном интервале.

Модельнезависимые методы, не смотря на свою универсальность и независимость от степени конверсии и скорости нагрева образца, не позволяют получить простейшие кинетические данные о стадиях реакции и формально кинетическом механизме реакции, поэтому в работе были использованы методы нелинейной регрессии.

Результаты кинетического моделирования термогравиметрических данных процесса термической деструкции лигнина ели, полученные с помощью метода нелинейной регрессии, представлены на рисунке 6. Как видно из данных рисунка 6, процесс термической деструкции лигнина ели состоит из трех стадий.

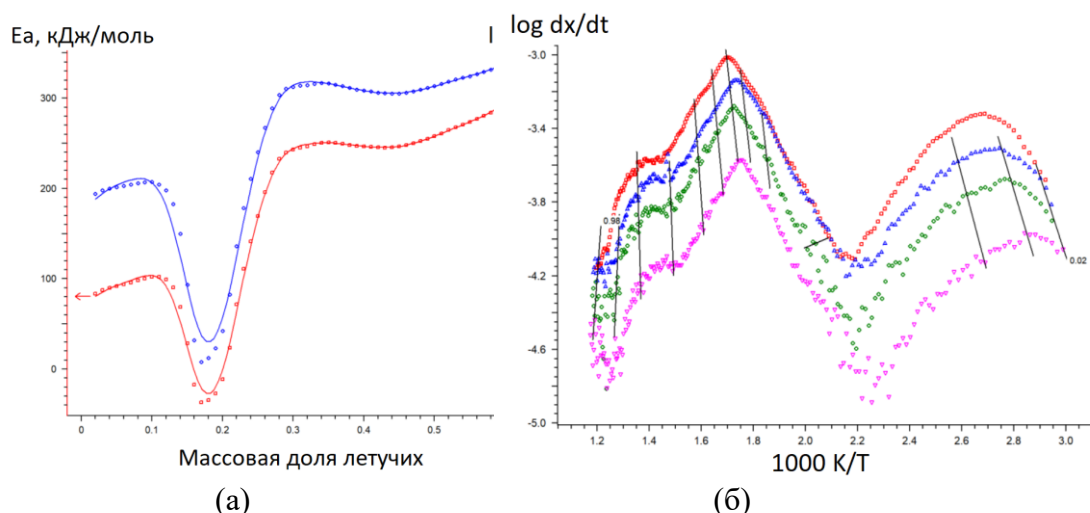


Рис. 5. Зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии лигнина ели (а) и степени превращения от обратной температуры (б) согласно модели Фридмана

Стадии 1, 2 процесса термодеструкции лигнина ели являются симультанными, а стадии 2, 3 – консекитивные. Представленные в настоящей статье экспериментальные данные по энергии активации термической деструкции могут несколько отличаться от литературных данных, что может быть связано как с типом исследуемого лигнина, так и применяемыми расчетными моделями. Так по другим данным энергия активации термической деструкции лигнина в диапазоне температур 200-600 °С принимает значения в диапазоне 75-174 кДж/моль [5, 6], что расходится с представленными результатами моделирования методами нелинейной регрессии по термической деструкции лигнина ели. Вероятно, это связано с различиями в структуре исследуемых образцов.

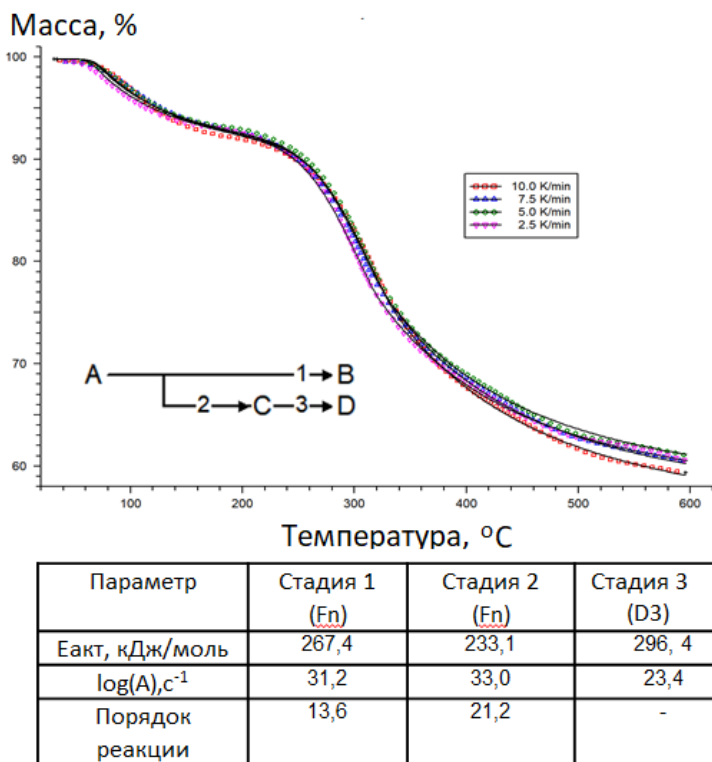


Рис.6. Формально-кинетическая модель термической деструкции лигнина ели, полученная с помощью метода нелинейной регрессии

Процесс термической деструкции лигнинов весьма сложен, о чем косвенно свидетельствует многокомпонентный состав летучих продуктов, который включает в себя несколько сотен различных химических веществ, поэтому исследование механизмов термодеструкции лигнинов различного происхождения и способов получения остается важной задачей будущих исследований.

Заключение

На основании анализа полученных данных можно сделать выводы:

1. Процесс термической деструкции лигнина ели достаточно сложен, поэтому выделить количество отдельных стадий термической деструкции весьма сложно;
2. По данным термогравиметрического анализа парциальные площади стадий 1-4 термической деструкции лигнина ели составляют 19,9%; 32,3%; 27,4% и 20,4% соотв.;
3. В интервале температур до 320 °С происходит потеря влаги образца и первичного термического разрушения, а процесс термической

деструкции носит эндотермический характер. В диапазоне от 320 до 380 °С наблюдается экзотермический эффект, вероятно, связанный с процессами конденсации низкомолекулярных фенолов.

4. Анализ данных моделирования кинетики деструкции лигнина с помощью модельнезависимых методов показал, что начальные этапы термодеструкции обладают низкими значениями энергии активации, затем происходит снижение энергии активации (переход в реакционное состояние) и далее постепенное увеличение энергии активации с выходом значений на плато в диапазоне 250-280 кДж/моль.

5. Согласно кинетическому моделированию термодеструкции методом нелинейной регрессии процесс термической деструкции лигнина протекает в три стадии с энергиями активации 267,4; 233,1 и 296 кДж/моль соотв.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (25-29-01494).

Список литературы

1. R. Chandra, R. Bura, W. Mabey, A. Berlin, X. Pan and J. Saddler, in *Biofuels*, ed. T. Scheper and L. Olssen, Springer, Berlin, 2007, vol. 108, p. 67.
2. G. Brunow and K. Lundquist, in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, ed. C. Heitner, D. R. Dimmel and J. A. Schmidt, CRC Press, 2010, p. 267.
3. Вахнина Т.Н., Сусоева И.В., Аносова Е.Б. и др. Оценка термодеструкции лигноцеллюлозных наполнителей и композиционных материалов на их основе. *Известия КГАСУ*, 2017, № 1 (39).
4. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Influence of natural aging on the physico chemical and fire properties of wood // *Izvestiya UFU. Tehnicheskie nauki*. 2014. № 9 (158) P. 206–217.
5. Маляр Ю.Н., Шарыпова В.И., Казаченко А.С. и др. Изучение органосольVENTных лигнинов с методами гЕльпрониКающей хроматографии и термического анализа. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия»* (2019), С.80.
6. Caballero J.A., Font R., Marcilla A. Study of the primary pyrolysis of Kraft lignin at high heating rates: yields and kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1996. Vol. 36(2), P. 159– 178.

Об авторах:

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь,

наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: pn-just@yandex.ru, ORCID 0000-0002-0400-8064, SPIN-код: 4270-8180, AuthorID: 607513.

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tschalov_k@mail.ru, ORCID 0000-0002-6611-9667, SPIN-код: 7489-5329, AuthorID: 730798.

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru, ORCID 0000-0001-9366-5201, SPIN-код: 6628-9111, AuthorID: 641375.

СУЛЬМАН Михаил Геннадиевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, E-mail: sulmanmikhail@ya.ru, ORCID 0000-0001-6543-617X, SPIN-код: 7354-8329, AuthorID: 53693.

KINETIC MODELING OF THE PROCESS OF THERMAL DESTRUCTION OF LIGNIN

Yu.V. Lugovoy, K.V. Chalov, A.A. Stepacheva, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

This article presents data from a study of the thermal degradation of alkali spruce lignin using thermogravimetry, differential scanning calorimetry, and mass spectroscopy. Experimental data are presented, which were used to conduct kinetic modeling and calculate the Arrhenius parameters obtained using model-independent methods and nonlinear regression. A formal kinetic mechanism for the thermal degradation of alkali spruce lignin is proposed.

Keywords: *alkali lignin, thermal analysis, degradation kinetics.*

Дата поступления в редакцию: 03.03.2026.

Дата принятия в печать: 06.03.2026.