

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК: 543.422:628.3

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОЗОНИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

© 2020 г. Н. А. Мамлеева<sup>a,\*</sup>, А. В. Шумянцева<sup>a</sup>, В. В. Лунина<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119992, Россия

\*e-mail : mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 13.05.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 14.06.2019 г.

Преобразования древесины сосны под действием озона исследованы методом синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим (МС) анализом неконденсируемых продуктов пиролиза. Данные ТГ/ДТГ и МС проанализированы с точки зрения превращений лигнина (ЛГ), гемицеллюлоз (ГЦ) и целлюлозы (ЦЛ) в древесине и состава продуктов окисления ЛГ при различном количестве поглощенного озона. Результаты ТГ/ДТГ анализа свидетельствуют о деструкции гемицеллюлоз при озонировании древесины сосны. Понижение температур термодеструкции ЦМ, полученных из озонированной древесины, согласуется с понижением содержания ЛГ, деполимеризацией ЦЛ и образованием продуктов окисления при озонировании биомассы. На основании ТГ/ДТГ и МС анализа предполагается, что при обработке древесины озоном идет не только деструкция, но и полимеризация ароматических структур лигнина.

*Ключевые слова:* озон, древесина сосны, делигнификация, синхронный термический анализ, неконденсируемые продукты пиролиза

DOI: 10.31857/S0044453720030218

Озонирование является одним из способов делигнификации растительной биомассы на этапе предварительной обработки в процессах получения полисахаридов и моносахаридов [1–8]. Целлюлозосодержащие материалы (ЦМ) из озонированной древесины исследованы рядом физико-химических методов (ИК-, КР-спектроскопия, рентгеновская дифракция [2, 3, 5, 7, 8], электронная микроскопия [2, 5]), проведено тестирование ЦМ в реакции ферментативного гидролиза в сахара [4, 5]; определено содержание лигнина (ЛГ), определены молекулярно-массовое распределение и степень полимеризации (СП) целлюлозы из озонированной древесины [2, 3], методом ВЭЖХ исследованы водорастворимые продукты озонирования древесины [3, 8]. Исследования превращений древесины осины и сосны под воздействием озона показали возможность проведения глубокой делигнификации лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), которая сопровождается деструкцией гемицеллюлоз (ГЦ). В [2, 3] отмечено понижение степени полимеризации целлюлозы (ЦЛ) из озонированной древесины осины и сосны.

Синхронный термический анализ (ТА) является классическим методом изучения структуры различных видов растительной биомассы [9–13]. В комбинации с масс-спектрометрическим (МС)

анализом газообразных продуктов пиролиза ТА зарекомендовал себя как информативный метод исследования структуры лигнинов [14–16] и биомассы растений [17, 18].

В сочетании с другими физико-химическими методами ТА широко используется для исследования превращений биомассы после различных способов обработки (обработка ионными жидкостями, термическая обработка, озонирование и др.) [5, 6, 11–13]. Отмечено понижение термической стабильности биомассы при уменьшении содержания кристаллической целлюлозы [11, 12] и при деполимеризации целлюлозы. В работах [5, 12, 19] установлено, что снижению термической устойчивости биомассы способствует понижение содержания ЛГ. Анализ литературных данных по изучению превращений биомассы с помощью ТА показывает, что метод чувствителен к изменениям состава и структуры биомассы, и в комбинации с другими методами может дополнить информацию о структурных превращениях биоматериала, происходящих под действием озона.

В данной работе продолжено исследование физико-химических свойств озонированной древесины сосны. Цель исследования: с помощью синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим анализом неконденсируемых продуктов изучить превраще-

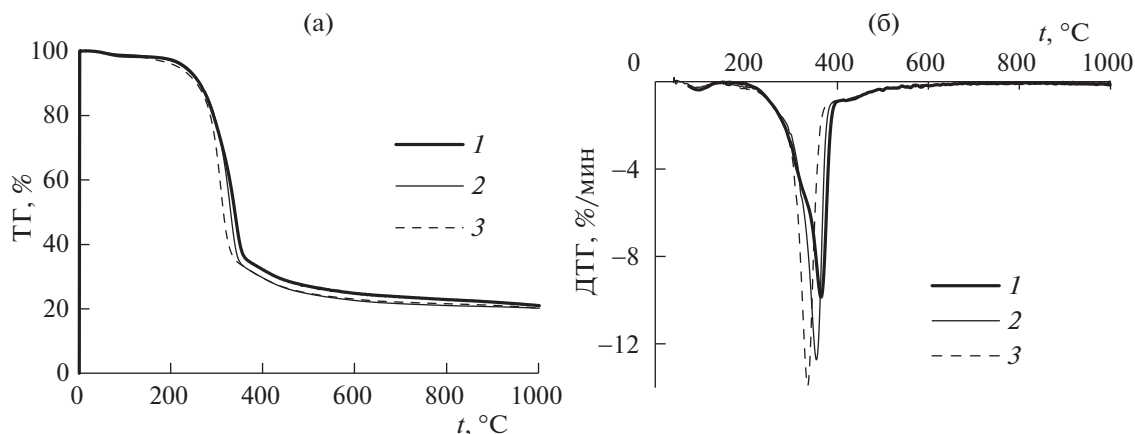


Рис. 1. ТГ (а) и ДТГ (б) кривые ЦМ из озонированной древесины сосны;  $Q_r$ , ммоль/г: 0 (1), 1.4 (2), 3.3 (3).

ния древесины сосны после обработки озонем; установить взаимосвязь между полученными ранее характеристиками ЦМ из озонированной древесины и результатами ТГ/ДТГ и МС анализа. Для решения этой задачи получены ТГ/ДТГ кривые для ЦМ из озонированной древесины; масс-спектрометрическим методом получены профили выделения неконденсируемых продуктов термодеструкции исследуемых материалов в инертной атмосфере. Результаты проанализированы с точки зрения превращений основных структурных компонентов биомассы (ЛГ, ГЦ и ЦЛ) и состава продуктов озонирования при различном количестве поглощенного озона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведено озонирование образцов древесины сосны (*Pinus silvestris*) (фракция с размером частиц 0.315–0.63 мм с содержанием воды 60–63% относительно массы абсолютно-сухой древесины). Обработку озонем проводили в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем при концентрации озона 50–60 мг/л и скорости потока 4 л/час. Количество поглощенного озона ( $Q_r$ , ммоль/г) определено, как описано в [3, 8].

После озонирования образцы древесины промывали водой для удаления растворимых продуктов озонирования и сушили на воздухе. Полученные ЦМ далее исследовали методом термического анализа.

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch 449 С Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром NETZSCH 409 AOELOS. Образец воздушно-сухой исходной или озонированной древесины анализировали при скорости нагрева  $10^\circ\text{C мин}^{-1}$  в интер-

вале от  $40^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, скорость потока газа – 8 мл/мин, масса образца 7 мг.

Интегрирование масс-спектров (МС) для различных масс проводили с учетом фоновой интенсивности ионного тока для каждой массы. Результат интегрирования нормировали к начальной навеске образца.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены ТГ и ДТГ кривые, полученные для ЦМ из образцов озонированной древесины сосны, характеризующихся различными значениями удельного поглощения озона. Видно, что с увеличением  $Q_r$  кривые ТГ и ДТГ изменяются.

При ТГ анализе превращений биомассы рассматривают потерю массы в интервале температур из кривых ТГ, а также температуру максимальной скорости потери массы на кривых ДТГ [5, 6, 11, 18]. Основные характеристики термодеструкции образцов ЦМ из озонированной древесины в среде аргона приведены в табл. 1, где также представлены ранее полученные в работе [3] данные по содержанию остаточного ЛГ в озонированных образцах.

У древесины сосны первый максимум скорости потери массы на кривой ДТГ наблюдается в интервале  $40\text{--}163^\circ\text{C}$  с максимумом при температуре  $96^\circ\text{C}$ . Потеря массы составляет 1.6%. Второй пик ДТГ находится в интервале  $163\text{--}402^\circ\text{C}$  с максимумом при  $364^\circ\text{C}$ . Потеря массы составляет 64.4%. На кривой ДТГ исходного образца имеется плечо в области  $\sim 300^\circ\text{C}$ , которое относят к термическому разложению гемицеллюлоз, в то время как основной вклад в потерю массы в этом темпе-

**Таблица 1.** Температурные интервалы ( $\Delta t$ , °C) потери массы и значения потери массы ( $-\Delta m$ ), температуры максимумов скорости потери массы ( $t_{\max}$ ), остаточная масса ( $m_{\text{ост}}$ ) для образцов ЦМ, полученных при различных значениях удельного поглощения озона ( $Q_r$ )

Образец	ЛГ, % [3]	I интервал			Ia интервал		II интервал			III интервал		IV интервал		$m_{\text{ост}}$ , %
		$-\Delta m$ , %	$\Delta t$ , °C	$t_{\max}$ , °C	$-\Delta m$ , %	$\Delta t$ , °C	$-\Delta m$ , %	$\Delta t$ , °C	$t_{2\max}$ , °C	$-\Delta m$ , %	$\Delta t$ , °C	$-\Delta m$ , %	$\Delta t$ , °C	
1	28.4	1.6	40–163	96	–	–	64.4	163–402	364	7.8	396–500	5.2	502–999	21.0
2	23.5	1.1		87	–	–	67.2	126–396	354	6.6	402–502	5.1	500–999	20.2
3	17.8	1.4	40–126	93	2.5	126–212	64.7	212–391	347	6.8	391–495	6.1	495–999	18.5
4	17.5	2.0	40–133	96	2.2	133–212	64.3	212–389	344	7.6	389–502	5.5	502–999	18.4
5	16.2	1.4	40–134	88	1.0	134–211	65.0	211–380	334	7.9	380–506	4.8	506–999	20.0

ратурном интервале вносит целлюлоза. Полученные ТГ и ДТГ кривые согласуются с литературными данными [9, 10].

Для образцов ЦМ, полученных из озонированной древесины, положение первого максимума потери массы практически не меняется, так как он обусловлен потерей физической адсорбированной воды, присутствующей в образцах; значения потери массы образцами также близки.

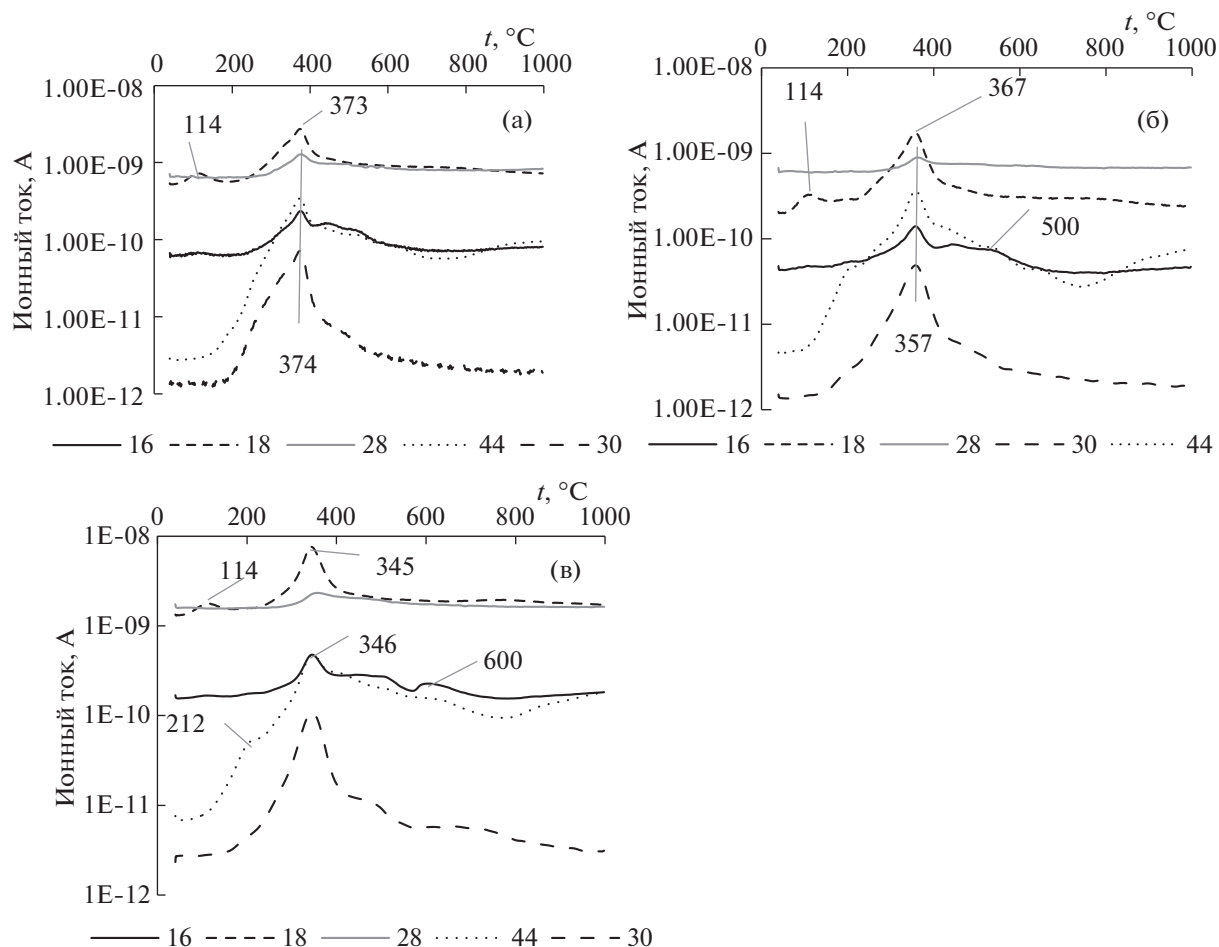
Термическое разложение ГЦ, ЦЛ и ЛГ происходит в интервалах 225–325, 305–375 и 150–500°C [10, 11]. Таким образом, во II интервале протекает термодеструкция всех структурных компонентов древесинного вещества. У озонированных образцов плечо в области 300°C, относящееся к ГЦ [10], отсутствует (рис. 16). Следовательно, основной вклад в потерю массы вносит деструкция целлюлозы. По мере увеличения  $Q_r$  II интервал потери массы образцами ЦМ сужается и смещается в область более низких температур; заметно смещается положение максимума скорости потери массы ( $t_{2\max}$ ). Для образцов с удельным расходом озона 0.6 и 1.4 ммоль/г положение  $t_{2\max}$  находится при 354 и 347°C, соответственно, а потеря массы на этом этапе для образцов № 2 и № 3 составляет 67.2 и 67.3%. При повышении удельного поглощения озона температура максимума продолжает снижаться, и у образца № 5 ( $Q_r = 3.3$  ммоль/г)  $t_{2\max}$  снижается на 30°C по сравнению с исходным образцом.

При изучении превращений лигноцеллюлозных материалов после обработки озном отмечена корреляция между содержанием ЛГ в биомассе и температурными интервалами потери массы на кривых ТГ и ДТГ [5, 6]. Сопоставление данных по содержанию ЛГ и  $t_{2\max}$  показывает, что по мере увеличения  $Q_r$  значение  $t_{2\max}$  продолжает снижаться, даже когда содержание ЛГ не изменяется. Следовательно, термическая устойчивость ЦМ обусловлена не только уменьшением содержания ЛГ, но и процессами деструкции полиоз. Из рис.

1 видно, что плечо при 300°C, относящееся к термодеструкции гемицеллюлоз, состоящих, в древесине сосны, главным образом, из глюкоманна, у озонированных образцов отсутствует. Это указывает на деструкцию ГЦ уже при поглощении первых порций озона. В работе [3] показано, что делигнификация древесины сосны при обработке озном сопровождается уменьшением степени полимеризации целлюлозы, полученной из озонированных образцов. Так, при  $Q_r = 2.0$  ммоль/г (образец № 4, табл. 1) СП целлюлозы составила 520 по сравнению с целлюлозой исходного образца (СП = 760). Деполимеризация целлюлозы является фактором, понижающим термическую устойчивость ЛЦМ [12], так что наблюдаемые изменения пика ДТГ в значительной степени обусловлены и деструкцией полисахаридов.

У исходного образца III температурный интервал находится при 402–502°C. В этом интервале, который соответствует преимущественной термической деструкции ЛГ, у ЦМ из озонированной древесины величина потери массы ( $\Delta m$ ) уменьшается у образца № 2 (табл. 1). У озонированных образцов температурный интервал сдвигается в область более низких температур, что свидетельствует об уменьшении термической устойчивости ЛГ. При более высоких расходах озона величина  $\Delta m$  возрастает, а интервал потери массы расширяется в область низких и высоких температур одновременно (табл. 1, образцы № 3–5)), что предполагает присутствие различных по термической устойчивости структур ЛГ. Эти данные показывают, что по мере повышения  $Q_r$  изменяется не только содержание ЛГ в образце ЦМ, но происходит и модифицирование его структур.

В IV интервале температур при пиролизе образуются тяжелые летучие вещества (в том числе древесная смола) и древесный уголь [10, 19]. Остаточная масса во всех опытах близка к 20%.



**Рис. 2.** Кривые зависимости интенсивности ионного тока масс-спектрометра от температуры процесса термического разложения исходной древесины (а) и образцов ЦМ из озонированной древесины;  $Q_r = 1.4$  ммоль/г (б),  $Q_r = 3.3$  ммоль/г (в);  $M/z$ : 16 (1), 18 (2), 28 (3), 30 (4), 44 (5).

Данные МС анализа показывают, что в ходе термодеструкции древесины в инертной среде образуются неконденсируемые продукты. Среди них, вода ( $M/z = 18$ ),  $CH_4$  ( $M/z = 16$ ),  $CO_2$  ( $M/z = 44$ ),  $CO$  ( $M/z = 28$ ), формальдегид ( $M/z = 30$ ). Перечисленные соединения типичны для процесса термодеструкции растительной биомассы и лигнина [15–20]. Профили выделения этих соединений для исходной древесины и ЦМ из образцов № 3 и № 5 приведены на рис. 2, а в табл. 2 приведены интервалы температур выделения этих соединений при термоллизе ЦМ.

На кривых МС наблюдаются два максимума выделения воды – при 114°C и 373°C для исходной древесины (рис. 2а, табл. 2). Первый максимум относится к испарению физически сорбированной воды, а второй – связан с образованием воды в ходе химических реакций, сопровождающих термодеструкцию. У озонированных образцов положение второго максимума выделения воды смещается в область более низких темпера-

тур (рис. 2б, 2в, табл. 2). У озонированных образцов профили продуктов рисунка 2 отличаются наличием плеча при 190°C–220°C, который можно объяснить деструкцией низкомолекулярных продуктов окисления ЛГ озонной (муравьиная, глиоксальная, щавелевая кислоты и др. соединения [8]), сохранившихся в порах образца. Значения потери массы в этом интервале температур (1а интервал) приведены в табл. 1.

Профили других продуктов термодеструкции исходного и озонированных образцов также характеризуются максимумом в области II температурного интервала потери массы. В этом интервале температура максимума выделения продуктов у озонированных образцов смещается в область более низких температур. Для озонированных образцов характерно расширение области выделения  $CO_2$ ,  $CO$  и  $HCHO$  в высокотемпературную область (табл. 2). Кривые выделения  $CH_4$  и  $HCHO$  у образца № 3 характеризуются наличием максимумов при температурах 450°C–550°C, а у

**Таблица 2.** Температурные интервалы выделения продуктов термодеструкции образцов ЦМ, полученных при различных значениях удельного поглощения озона

Образец	$Q_r$ , ммоль/г	Интервал температур, °С				
		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	HCHO
1	0	193–749	52–193 193–601	79–767	248–629	147–817
2	0.6	192–730	64–164 221–610	103–783	286–453	120–776
3	1.4	165–692	54–156 213–573	97–742	313–414	149–679
4	2.0	163–694	63–169 223–595	91–767	237–605	134–981
5	3.3	164–756	62–169 223–551	93–769	235–628	140–957

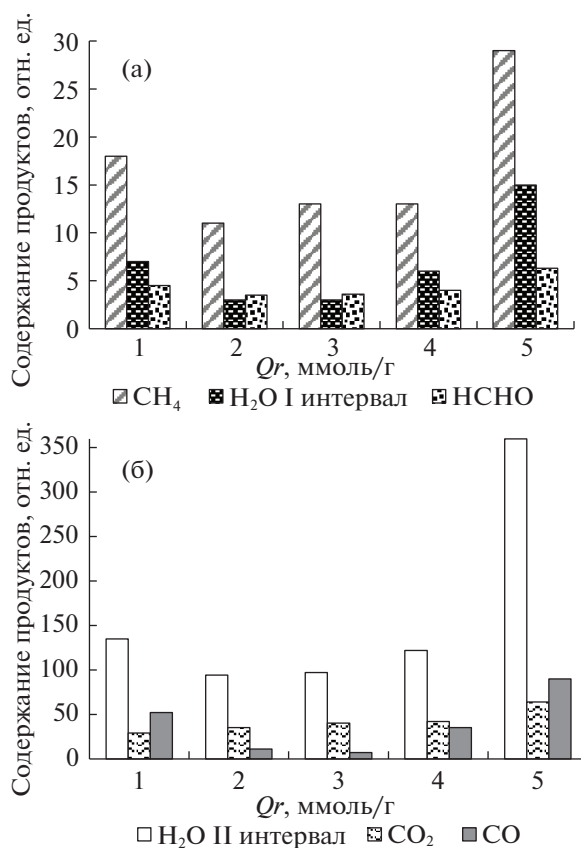
образца № 5 наблюдаются максимумы и при температурах около 600°С (рис. 2в).

ТГ и МС анализ продуктов пиролиза лигнинов различного строения показал [15], что CH<sub>4</sub> образуется из ОСН<sub>3</sub>-групп ЛГ (температурный интервал 350–450°С), а образование метана в области температур около 600°С относится к процессам превращения поликонденсированных структур лигнина и сопровождается образованием углей. Источником образования CH<sub>4</sub> при высоких температурах являются алифатический и ароматический углерод, причем выделение метана наблюдается при термолизе ЛГ вплоть до температуры 800°С [15]. Отмечено [15], что декомпозиция лигнина начинается с алифатических гидроксогрупп с образованием формальдегида и воды. Источником CO<sub>2</sub> при пиролизе ЛГ являются карбоксильные группы [15, 16]. Отмечают [18], что количество образующихся при пиролизе биомассы CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O согласуется с содержанием кислорода в биоматериале, а источником кислорода для образования CO<sub>2</sub> в условиях пиролиза в инертной среде является целлюлоза [17]. Считают [16, 18], что СО образуется из ЛГ и целлюлозы.

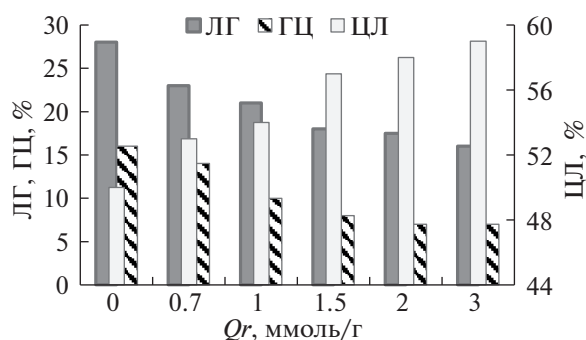
На рис. 3 представлено количество продуктов (в относительных единицах) в зависимости от  $Q_r$ . Из рисунка видно, что количество сорбированной воды (I интервал) у образцов № 4 и № 5 возрастает, проходя через небольшой минимум. Количество воды, выделяемой во втором температурном интервале, также заметно возрастает у образцов № 4 и № 5. Аналогичный характер зависимости наблюдается и для других продуктов.

Наблюдаемые закономерности объясняются изменением состава озонированного материала, полученного при различных значениях  $Q_r$ . Как показано в работах [2, 3, 5], под действием озона происходит делигнификация биоматериала.

Уменьшается содержание ЛГ и ГЦ, возрастает содержание ЦЛ [3]. Это видно из диаграммы на рис. 4, построенной по данным работы [3]. По данным ИК-спектроскопии [3, 7, 8], по мере уве-



**Рис. 3.** Содержание продуктов пиролиза (в отн. ед.) в зависимости от удельного поглощения озона; CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (I интервал), HCHO (а); H<sub>2</sub>O (II интервал), CO<sub>2</sub>, CO (б).



**Рис. 4.** Состав целлюлозосодержащего материала из озонированной древесины сосны в зависимости от удельного поглощения озона [3].

личения  $Q_r$ , на поверхности ЦМ возрастает содержание алифатических структур, среди которых много карбонил- и карбоксил-содержащих соединений. Сочетание перечисленных процессов объясняет сложный характер наблюдаемых зависимостей.

Уменьшение количества воды, выделенной в первом температурном интервале связано с изменением гидрофильности ЦМ по мере увеличения  $Q_r$ . Количество адсорбированной воды снижается при деструкции ЛГ и, особенно, гемицеллюлоз, которые содержат значительное количество гидроксильных групп, связывающих молекулы воды водородными связями. Напротив, возрастание содержания ЦЛ и кислородсодержащих продуктов окисления создает предпосылки для удерживания молекул воды за счет водородных связей, поэтому при высоких значениях  $Q_r$  количество воды в продуктах пиролиза возрастает вдвое.

Разрушение ЛГ при первых значениях  $Q_r$ , отмеченное на рис. 4, и разрушение ГЦ, наблюдаемое на кривых ТГ/ДТГ (рис. 1), объясняет снижение количества  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCNO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (II интервал) при  $Q_r$  менее 1.4 ммоль/г. Это соображение основывается на данных [15–17] о том, что при термоллизе ЛГ является источником этих соединений, а ГЦ – источником  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение содержания целлюлозы от 50 до 59% в делигнифицированных озонированных образцах ЦМ (рис. 4) вызывает увеличение количества  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , а в области  $Q_r$  2.0–3.3 ммоль/г их образованию способствует присутствие кислородсодержащих продуктов окисления ЛГ озонем.

Определение общего содержания ароматики в ЦМ из озонированных образцов с помощью метода Класона показало [3], что при  $Q_r$  выше 1.4 ммоль/г содержание ЛГ в озонированном ЦМ практически не меняется (табл. 1). Исходя из этого, можно было бы ожидать уменьшения содержания  $\text{CH}_4$  при  $Q_r$  до 1.4 ммоль/г с последующим

постоянством величины, так как  $\text{CH}_4$  образуется из ЛГ. Как видно из рис. 3, выделение  $\text{CH}_4$  при увеличении  $Q_r$  сначала падает, а затем заметно возрастает. Полученные данные позволяют предположить, что, помимо деструкции ЛГ, при озонировании древесины идет и другой процесс, при котором часть ароматических структур полимеризуется. Это предположение согласуется с увеличением количества выделенных  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{HCNO}$ , значительным расширением температурного интервала их выделения в область высоких температур, а также с увеличением потери массы при высоких температурах при  $Q_r$  1.4–3.3 ммоль/г (табл. 1 и 2, образцы № 3–5).

Таким образом, результаты термического анализа ЦМ из озонированной древесины сосны, в основном, согласуются с результатами изучения превращений древесины другими методами. ТГ/ДТГ данные показали деструкцию гемицеллюлоз при обработке древесины озонем и понижение термической устойчивости ЦМ из озонированной древесины, обусловленную деполимеризацией ЦЛ и образованием продуктов окисления. Кроме того, результаты ТГ/ДТГ и МС анализа позволили предположить, что делигнификация древесины озонем вызывает не только деструкцию, но и полимеризацию лигнина.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S.* // *Biores. Technol.* 2016. V. 199. № 1. P. 2.
2. *Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarmova N.G., Lunin V.V.* // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2016. V. 42. № 7. P. 694.
3. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др.* // *Химия растительного сырья.* 2019. № 1. С. 85.
4. *Бенько Е.М., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. В печати.
5. *Andersen S.L., Castoldi R., Bracht A. et al.* // *Wood Sci. Technol.* 2018. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1061-7>
6. *Perrone O.M., Colombari F.M., Rossi J.S. et al.* // *Biores. Technol.* 2016. V. 218. № 1. P. 69.
7. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 94. № 12. С. 1901.
8. *Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
9. *Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D. et al.* // *Biomass & Bioenergy.* 2011. 35. P. 298.
10. *Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А.* // *Сибирский лесной журн.* 2015. Т. 6. С. 17.
11. *Labbé N., Kline L. M., Moens L. et al.* // *Biores. Technol.* 2012. V. 104. P. 701.

12. Zhang J., Feng L., Wang D. et al. // *Biores. Technol.* 2014. V. 153. P. 379.
13. Korošec R.C., Lavrič B., Rep G. et al. // *J. Therm Anal. Calorim.* 2009. V. 98. № 1. P. 189.
14. Naron D.R., Collard F.X., Tyhoda L., Görgens J.F. // *Indust. Crops and Products.* 2017. V. 101. P. 61.
15. Jakab E., Faix O., Till F. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1997. V. 40–41. P. 171.
16. Шарыпов В.И., Гришечко Л.И., Тарасова Л.С. и др. // *J. Siberian Federal Univ. Chemistry.* 2011. V. 3. P. 221.
17. Laryea-Goldsmith R. and Woolard C. // *Renewable Energy.* V. 2013. Article ID 508965. <https://doi.org/10.1155/2013/508965>
18. Chen Y. Duan., J., Luo Y.-h. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. V. 83. P. 165.
19. Майтри П. / Физико-химические превращения при регулируемом термическом разложении древесной биомассы. Дисс. канд. ф-м. наук. Томск. 2012. 116 с.
20. Yaman S. // *Energy Convers. Manag.* 2004. V. 45. P. 651.