_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.422:628.3

ДЕГРАДАЦИЯ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ *Populus tremula* ПРИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ОЗОНОМ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2021 г. Н. А. Мамлеева^{*a*,*}, А. В. Шумянцев^{*a*}, А. Н. Харланов^{*a*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия *e-mail: mamleevana@bk.ru Поступила в редакцию 17.05.2020 г.

> После доработки 17.05.2020 г. Принята к публикации 10.07.2020 г.

Превращения древесины осины под воздействием озона исследованы методом ИК-спектроскопии и синхронного термического (ТГ) анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим (МС) анализом неконденсируемых продуктов пиролиза. Проанализированы ТГ/ДТГ-кривые лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), полученных при различных значениях удельного поглощения озона. Проведено моделирование кривых ДТГ компонентами Гаусса. Показано, что под воздействием озона в древесине снижается содержание гемицеллюлоз (ГЦ) и лигнина (ЛГ), содержание целлюлозы возрастает. Данные ИК-спектроскопии подтверждают разрушение ароматических структур ЛГ и указывают на образование кислородсодержащих продуктов озонирования биомассы по мере увеличения удельного поглощения озона. На основании ТГ/МС-анализа ЛЦМ и результатов моделирования установлены область расходов озона, соответствующая преимущественному разрушению ЛГ и ГЦ, и область реакций озона с продуктами озонирования ЛЦМ. Отмечена деградация структуры целлюлозы при высоких расходах озона.

Ключевые слова: озонирование, древесина осины, делигнификация, термический анализ, неконденсируемые продукты пиролиза биомассы, ИК-спектры **DOI:** 10.31857/S0044453721040166

Древесина — материал биологического происхождения с высоким содержанием целлюлозы (ЦЛ), что и определяет ее ценность с точки зрения получения ЦЛ и продуктов на ее основе [1]. Стенки растительной клетки состоят из волокон целлюлозы, включенных в матрицу из гемицеллюлоз (ГЦ) и лигнина (ЛГ), ковалентно-связанных между собой. Эта особенность структуры растительной биомассы ограничивает доступность целлюлозного волокна для ферментов, что снижает выход моносахаридов при биоконверсии ЦЛ в сахара [1–3].

Одним из решений проблемы является проведение предварительной обработки биомассы, направленное на удаление ЛГ при минимальной деструкции ЦЛ волокна, что может быть достигнуто с использованием озона. Будучи электрофильным агентом, озон характеризуется высокой реакционной способностью по отношению к фенольным структурам ЛГ [1–5]. ЦЛ и ГЦ относительно устойчивы к воздействию озона [2–4]. Авторами обзора [4] показана перспективность использования озона для деструкции ЛГ на этапе предварительной обработки лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ) в процессах получения моносахаридов и биоэтанола. Основное препятствие для практического использования озонной делигнификации — значительные затраты озона, что сдерживает его внедрение в производство. В этой связи исследование превращений ЛЦМ при озонировании и определение условий проведения делигнификации, оптимальных с точки зрения расходов озона, имеет принципиальное значение.

Необходимое условие эффективной делигнификации озоном – присутствие воды в структуре ЛЦМ [4, 6–13]. Показано [9], что для обработки озоном древесины осины оптимально содержание воды 55–60%, когда степень делигнификации (СД) составляет 60–70% [6, 9]. Отмечено [4, 6, 12], что озонолитическая делигнификация ЛЦМ может сопровождаться деструкцией ГЦ и ЦЛ.

Озонированные ЛЦМ исследованы рядом физико-химических методов (ИК-, УФ-спектроскопия, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия), проведено тестирование ЛЦМ в реакции ферментативного гидролиза в сахара; исследованы продукты озонирования древесины [6–13]. Авторами [13–15] для изучения превращений ЛЦМ при обработке озоном использован метод термического анализа.



Рис. 1. Кинетические кривые удельного поглощения озона древесиной осины. Продолжительность озонирования, с: <u>360</u>, <u>720</u>, **---** 3700.

Термогравиметрический (ТГ) анализ известен как информативный метод исследования биомассы растений и ее основных структурных компонентов [16-23]. Установлено [13, 15], что снижению термической устойчивости ЛЦМ способствует понижение содержания ЛГ, а по данным [21, 24] аналогично действует и снижение содержания кристал-ЦЛ. лической В комбинации с массспектрометрическим (МС) анализом газообразных продуктов пиролиза синхронный термический анализ используют для изучения продуктов термодеструкции ЛГ, ГЦ и ЦЛ, а также биомассы [16, 17, 22, 25-27]. В работе [15] данные ТГ/МС-анализа показали, что делигнификация древесины сосны озоном сопровождается разрушением гемицеллюлоз.

Цель данной работы – с помощью ТГ/МС-метода изучить превращения древесины осины на различных этапах озонирования и определить условия обработки озоном, оптимальные для делигнификации. Для решения этой задачи образцы ЛЦМ, полученные при разных значениях удельного поглощения озона, исследованы методом ТГ/МС. Проведено моделирование кривых ДТГ компонентами Гаусса. Проанализированы профили выделения неконденсируемых продуктов термодеструкции ЛЦМ в инертной атмосфере. Образцы ЛЦМ охарактеризованы методом ИК-спектроскопии диффузного отражения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил образец древесины осины (*Populus tremula*) (фракция с размером частиц ≤ 0.315 мм с содержанием воды 58–60% относительно массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.)). Предварительная подготовка образцов описана в [11]. Озонирование проводили в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем при концентрации озона 50–60 мг/л и скорости потока 4 л/ч. Количество поглощенного озона на 1 г а.с.д. (Q_r , ммоль/г) при различной продолжительности обработки образца определено, согласно [9, 11]. После обработки озоном образцы ЛЦМ промывали водой для удаления растворимых продуктов озонирования и сушили на воздухе. Спектры ИК-ДО образцов ЛЦМ регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Equinox 55/S (Bruker) с приставкой диффузного отражения Selector (Specac). В качестве эталона использовали порошкообразную фракцию КВг, предварительно высушенную при 400°С в течение 8 ч. Полученные спектры отражения преобразовывали в единицы Кубелки–Мунка.

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром Netzsch 409 Aoelos. Образцы древесины анализировали при скорости нагрева 10 К мин⁻¹ в интервале от 40 до 600°C в атмосфере аргона, скорость потока газа — 8 мл/мин, масса образца 5–7 мг.

Деконволюцию ДТГ кривых на компоненты Гаусса проводили с помощью программного обеспечения OPUS 6.0 (Bruker) по алгоритму Левенберга—Марквардта. Среднеквадратичная ошибка аппроксимации составляла не более 0.05%/мин.

Интегрирование масс-спектров (МС) для различных масс проводили с учетом фоновой интенсивности ионного тока для каждой массы. Результат интегрирования нормировали к начальной навеске образца [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поглощение озона древесиной

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения озона образцами древесины с содержанием воды 58–60%. Рисунок 1 представляет собой кинетический профиль поглощения озона, точками отмечены значения Q_r , соответствующие окончанию обработки озоном. На первом этапе за 360 с поглощено 1.0 ммоль O_3/r (кривая *I*); для поглощения 1.4 ммоль O_3/r (кривая *I*); для поглощения 1.4 ммоль O_3/r потребовалось 720 с (кривая *2*), а за 3700 с поглощено 2.8 ммоль O_3/r (кривая *3*). Разная скорость поглощения озона, характерная для выделенных участков, указывает на протекание различных процессов. Далее представлен анализ образцов, соответствующих точкам на рис. 1.

ИК-спектры

На рис. 2 представлены ИК-спектры диффузного отражения ЛЦМ при различных значениях удельного поглощения озона. Интенсивность полос 1508 и 1598 см⁻¹, относящихся к скелетным колебаниям ароматических структур, в спектрах озонированных образцов уменьшается. Это особенно заметно в спектре образца № 4. Полосу при 1660 см⁻¹ относят к валентным колебаниям С=Огрупп, конъюгированных с ароматическим кольцом [28, 29]. По мере увеличения Q_r интенсивность полос 1660 и 1465 см⁻¹ (деформационные С–Н-колебания (асимметричные) и колебания



Рис. 2. ИК-спектры озонированной древесины осины; $Q_r = 0$ (1), 1.0 (2), 1.4 (3) и 2.8 ммоль/г (4).

ароматических колец) уменьшается. ИК- спектры показывают, что у образцов № 3 и № 4 возрастает интенсивность полосы 1745 см⁻¹ колебаний С=О-групп с алифатическим заместителем [29]. С увеличением Q_r возрастает интенсивность полос 1080 и 1040 см⁻¹ валентных С–О- и С–О- С-колебаний, изменяется контур полосы валентных С–H-колебаний (2850–3000 см⁻¹). В спектре 4 видно плечо при 2954 см⁻¹ (валентных колебаний С–H в CH₃-группах [28]).

Полоса при 3440 см⁻¹ — валентные колебания ОН-групп, связанных водородной связью [28, 29]. С увеличением Q_r положение полосы сохраняется, полуширина полосы уменьшается от 360 см⁻¹ (спектр *I*) до 320 см⁻¹ (спектр *4*), что свидетельствует о разрушении сетки водородных связей полимера древесины. Таким образом, данные ИКС показали уменьшение содержания ароматики в озонированных ЛЦМ и увеличение содержания алифатических структур с С–О-, С–О–С- и С=О-заместителями.

Термический анализ

На рис. 3 приведены кривые ТГ/ДТГ исследованных образцов, а в табл. 1 представлены результаты ТГ/ДТГ-анализа. Как показывает ТГ-кривая на рис. 3 для образца исходной древесины (№ 1), в интервале 40-130°С (І интервал) потеря массы (Δm) составила 1.9%. Во втором интервале (130-600°С) $\Delta m = 71.7\%$. Остаточная масса ($m_{\text{ост}}$) составила 25.6%. Сравнение значений Δm и m_{oct} показывает, что по мере увеличения удельного поглощения озона потеря массы в указанном интервале температур возрастает (образцы № 2 и № 3), а остаточная масса соответственно уменьшается. У образца № 4 величины *Дт* и *m*_{ост} почти совпадают с полученными для образца № 2. У озонированных образцов положение максимума на кривых ДТГ смещается в область более низких температур, во втором интервале температур скорость потери массы возрастает (табл. 1. рис. 3). Очевидно, что наблюдаемые изменения ТГ/ДТГ-кривых обусловлены изменением состава ЛЦМ в зависимости от Q_r.

Термическую деструкцию древесины представляют как сумму реакций термического разложения отдельных компонентов – ГЦ, ЦЛ и ЛГ [18, 20, 21]. При этом известно, что интервалы термодеструкции ГЦ, ЦЛ и ЛГ перекрываются: гемицеллюлозы разрушаются при 225–325°С, целлюлоза – в интервале 305–375°С, а термодеструкция лигнина идет в широком интервале – от 150 до 500°С [20, 21]. Поэтому приведенные данные не позволяют оценить вклад этих структурных компонентов биомассы в потерю массы в

Таблица 1. Потеря массы ($-\Delta m$) в температурных интервалах I и II, остаточная масса (m_{oct}), температуры максимума скорости потери массы (T_{max}) для образцов ЛЦМ № 1–4, полученных при различных значениях удельного поглощения озона (Q_r)

N⁰	$Q_{ m r}$, ммоль/г	$-\Delta r$	n, %	m %	T. °C	$T_{2\max}$, °C	
		40-130°C	130-600°C	m _{oct} , /0	I_{1max}, C		
1	0	1.9	72.5	25.6	88	359	
2	1.0	2.4	74.9	22.7	89	341	
3	1.4	2.8	76.4	20.7	84	337	
4	2.8	2.0	74.8	23.2	89	338	



Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые образцов древесины и деконволюция ДТГ-кривых на компоненты гауссовой формы; $Q_r = 0$ (а), 1.0 (б), 1.4 (в) и 2.8 ммоль/г (г); _____ экспериментальная кривая, •••••• модельная кривая, -•··-• пик воды; компоненты разложения ----- 1, _____ 2, ---- 3, _____ 4, •••••• 5, _____ 6, ----7, _____ 8, ____ 9.

условиях пиролиза. В работах [19, 21] для решения этой задачи предложено моделирование кривых ДТГ биомассы с помощью индивидуальных компонент Гаусса.

Для описания динамики деструкции озоном ГЦ, ЦЛ и ЛГ в структуре древесины нами использована математическая модель, основанная на деконволюции кривых ДТГ на симметричные компоненты гауссовой формы; определена интегральная интенсивность (площадь под кривой) каждой компоненты разложения и ее вклад в суммарную интегральную интенсивность модельной кривой ДТГ (Ar). Интегральная интенсивность отдельной компоненты соответствует относительной потере массы за счет данного индивидуального процесса. Результаты моделирования ДТГ-кривых для исходной древесины и озонированных ЛЦМ представлены на рис. 3. В табл. 2 приведены компоненты деконволюции и их параметры: температуры максимумов и вклад (Ar_c/Ar) компонент, относящихся к ГЦ, ЦЛ и ЛГ в биомассе (ГЦ_к, ЦЛ_к и ЛГ_к), а также компонент,

относящихся к примесям (образец № 1) и продуктам озонирования у образцов № 2–4. Отмечен вклад алифатического и ароматического углерода, формирующегося в ходе термического анализа биомассы. Сопоставление экспериментальных значений потери массы (Δm) в табл. 1 со значениями суммарной интегральной интенсивности модельной кривой ДТГ (Ar), показывает, что для всех образцов ошибка моделирования находится в пределах 2.5–4.5%.

На рис. 3 кривая ДТГ исходного образца представлена моделью из восьми симметричных компонент Гаусса. Полоса при 294°С относится к гемицеллюлозам, которые у лиственной древесины состоят, в основном, из пентозанов (преимущественно, ксилана) [18, 20] и характеризуются низкой термической устойчивостью [20]. Термодеструкция целлюлозы характеризуется двумя компонентами № 2 – при 347°С и № 3 – при 361°С, которые можно отнести к ЦЛ с различной степенью кристалличности [23]. ЛГ представлен широкой полосой с максимумом при 335°С. Компонен-

Компоненты		$Q_{\rm r} = 0$		$Q_{\rm r} = 1.0$		$Q_{\rm r} = 1.4$		$Q_{\rm r} = 2.0$	
		$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %	$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %	$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %	$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %
ГЦ _к	Nº 1*	294	22.3	286	16.1	284	14.5	282	11.6
ЦЛ _{к1}	Nº 2	347	28.0	318	11.1	316	13,9	317	10.6
ЦЛ _{к2}	Nº 3	361	19.0	341	43.9	337	44.2	340	43.8
ЛΓ _к	Nº 4	335	25.7	300	14.3	300	13.2	300	12.6
Углерод алифатический	Nº 5	405	1.0	404	3.6	405	2.8	405	2.9
Углерод ароматический	Nº 6	450	3.3	448	8.8	450	8.9	450	9.2
Примеси**, продукты	Nº 7	240**	0.7	245	1.1	245	0.9	250	4.6
озонирования	Nº 8			185	0.8	185	0.8	190	4.0
	Nº 9							140	0.7
Ar, %		70.9		72.2		72.0		71.9	
<i>Аг</i> _с , % (вода)		89	1.9	88	2.3	81	2.5	88	2.0
ЛГ, % [9]		25.3		13.7		11.3		10.0	

Таблица 2. Температуры максимума (T_{max} °C) и вклад интегральной интенсивности компонент Гаусса (Ar_c/Ar , %) в суммарную интегральную интенсивность (Ar, %) в интервале II для образцов ЛЦМ, полученных при различных значениях удельного поглощения озона (Q_r , ммоль/г)

* Нумерация компонент соответствует номерам на рис. 3.

та № 7 относится к примесям, а высокотемпературные компоненты № 5 и № 6 — к алифатическому и ароматическому углероду в углях, образующихся в ходе термодеструкции биомассы [21].

Согласно предлагаемому подходу, вклад компоненты разложения рассматривается как эквивалент потери массы той структурой, к которой отнесена данная компонента модели. У образца № 1 для ЛГ Ar_c/Ar , составляет 25.7% от площади всех компонент разложения, что в рамках предлагаемого подхода соответствует такой же доле ЛГ в потере массы. Вклад ГЦ в потерю массы составляет 22.3%, а доля ЦЛ, представленная суммой двух компонент разложения (ЦЛ_{к1} + ЦЛ_{к2}), составляет 47.0%. Эти значения коррелируют с данными [20, 30] по составу лиственной древесины (46–48% ЦЛ, 19–28% ЛГ, 26–35% ГЦ).

Интегральная интенсивность гауссовой компоненты с максимумом 88°С составляет 1.9%, что ожидаемо совпадает со значением потери массы в I интервале температур, относящемся к физически адсорбированной воде. Для озонированных ЛЦМ положение максимума (T_{1max} в табл. 1) практически не меняется, а интенсивность единственной компоненты Гаусса в I интервале (табл. 2) согласуется с величиной – Δm в табл. 1.

У озонированных образцов максимум экспериментальных кривых ДТГ (T_{2max}) сдвигается в область более низких температур (табл. 1). В работах [13, 15] уменьшение термической устойчивости озонированных образцов связывали с уменьшением содержания ЛГ (самого термически устойчивого компонента биомассы). В данной работе вклад ЛГ_к по мере увеличения Q_r сни-

жается, в принципе коррелируя с изменением содержания ЛГ в озонированной древесине осины, определенном ранее для аналогичной серии эксперимента [9] и приведенной в табл. 2. Результаты моделирования также согласуются с уменьшением интенсивности полос поглощения ароматики в ИК-спектрах. У озонированных образцов доля компонент ГЦ_к, как и ЛГ_к, заметно уменьшается.

Компоненты разложения № 2 и № 3, относящиеся к ЦЛ, в озонированных образцах имеют максимумы при 316-318°С и 337-341°С, а суммарный вклад этих компонент (ЦЛ_{к1} + ЦЛ_{к2}) у озонированных образцов возрастает по сравнению с исходным образцом. Из табл. 2 следует, что Ar_{c}/Ar низкотемпературной компоненты ЦЛ_{к1} у озонированных образцов изменяется в зависимости от Q_{r} , а вклад компоненты № 3, относящейся к термически более устойчивой ЦЛ, близок к 44% и практически не меняется. При $Q_r = 1.4$ ммоль/г вклад низкотемпературной компоненты ЦЛ_{к1} максимален (13.9%), при $Q_{\rm r} = 2.8$ ммоль/г значение ЦЛ_{к1} уменьшается, что свидетельствует о разрушении части целлюлозы при озонировании. Для образца № 4 общий вклад целлюлозы (ЦЛ_{к1} + ЦЛ_{к2}) – 54.4%, а у образца № 2 при *Q*_г 1.4 ммоль/г он максимален и составляет 58.1%. Сопоставление этих значений с данными по содержанию ЦЛ в ЛЦМ из озонированной древесины осины (от 50 до 65% при разных Q_r [6]) свидетельствуют о том, что данные моделирования близки к реальным значениям по составу озонированных ЛЦМ.

Из данных рис. 3 и табл. 2 следует, что вклад компонент № 7–9 продуктов озонирования воз-



Рис. 4. Профили выделения H₂O (а, *M*/*z* 18), CO (б, *M*/*z* 28), CH₄ (в, *M*/*z* 15) и CO₂ (г, *M*/*z* 44) при термодеструкции образцов ЛЦМ; *Q*_r = 0 (*1*), 1.0 (*2*), 1.4 (*3*) и 2.8 ммоль/г (*4*).

растает при увеличении Q_r , а область температур их выделения расширяется при увеличении Q_r . Образование продуктов озонолиза ЛГ (глиоксалевая, муравьиная, щавелевая и др. кислоты) и других продуктов озонирования – алифатических спиртов, простых и сложных эфиров отмечено нами в [9, 11], их присутствие в порах озонированного ЛЦМ объяснимо. У образца № 4 общий вклад компонент № 7–9 в потерю массы – наибольший (9.3%).

Термодеструкция всех образцов сопровождается образованием алифатического ($T_{\rm max}$ 404–405°С) и ароматического углерода ($T_{\rm max}$ 448–450°С). Значения Ar_c/Ar соответствующих компонент разложения растет при увеличении Q_r (табл. 2).

Таким образом, данные ТГ/ДТГ и результаты моделирования ДТГ кривых образцов № 1–4 компонентами Гаусса позволяют отметить следующие основные тенденции: разрушение ГЦ, уменьшение вклада ЛГ и увеличение доли ЦЛ в потерю массы, возрастание продуктов углеобразования при увеличении Q_r . Основным отличием образца № 4 является присутствие значительного количества продуктов окислительной деструкции биомассы и уменьшение вклада ЦЛ в потерю массы.

Масс-спектры продуктов пиролиза

В ходе термодеструкции древесины в инертной среде образуются неконденсируемые продукты. Среди них, вода (M/z 18), CO₂ (M/z 44), CO (M/z 28), муравьиная кислота (M/z 46), уксусная кислота (M/z 60) и формальдегид (M/z 30). Кроме того, присутствует метан; для корректного определения его выделения используют M/z 15 [17]. Перечисленные соединения типичны для пиролиза растительной биомассы и ее структурных компонентов [16–18, 25]. Профили выделения некоторых продуктов пиролиза образцов № 1–4 представлены на рис. 4.

При пиролизе исходного образца наблюдаются два максимума выделения воды — при 90 и 360°С (рис. 4а). Максимум I относится к испарению физически сорбированной воды; его положение у всех образцов находится при близких значениях температур. Максимум II связан с образованием воды в ходе химических реакций, сопровождающих термодеструкцию. Профили всех продуктов пиролиза также характеризуются максимумом в области II температурного интервала потери массы. По сравнению с исходным у образцов № 2 и № 3 максимумы выделения продуктов смещены в область более низких температур, а для образца № 4 — в область более высоких температур, что согласуется с данными ДТГ.

Профили выделения продуктов пиролиза исходной древесины характеризуются небольшими максимумами в высокотемпературной области, которые относят к вторичному пиролизу продуктов первичного пиролиза биомассы [22]. На профилях выделения CO₂, CO и CH₄ (рис. 46–4г) образцов № 2–4 видны интенсивные плечи в области температур выше 400°С, присутствие которых согласуется с результатами моделирования. Возможно, как и в работе [15], высокотемпературное выделение этих соединений связано с пиролитической декомпозицией полимерных структур ЛГ, сформировавшихся при обработке ЛЦМ озоном. На кривых выделения CO_2 , CO и CH₄ (рис. 46–4г) образца № 4 видны интенсивные плечи при 200 и 270–280°С, положение которых коррелирует с данными рис. 3г.

Изучение состава продуктов пиролиза ЛГ, ГЦ и ЦЛ позволило оценить вклад этих компонентов биомассы в процесс образования CO, CO₂, H₂O, HCHO, CH₄ и других соединений при термолизе ЛЦМ [17, 18, 25]. Выделение CH₄ обусловлено термодеструкцией всех компонентов ЛЦМ – ЛГ, ГЦ и ЦЛ. Показано [17, 22], что выделение метана коррелирует с содержанием OCH₃-групп в лигнинах. По данным [22], CH₄ выделяется в ходе пиролиза ГЦ при 280°С, а также при 520°С, что объясняют протеканием вторичного пиролиза продуктов первичной термической декомпозиции полисахарида.

Согласно [25], количество CO_2 и H_2O , образующихся при пиролизе биомассы в инертной среде согласуется с содержанием кислорода в биоматериале, а источником кислорода для образования CO_2 в этих условиях является целлюлоза. Отмечают [17, 25], что CO образуется из метоксигрупп ЛГ и C–O-групп ГЦ и ЦЛ. Образованию CO_2 при пиролизе ЛГ способствует присутствие карбоксильных групп и C–O-связей [17, 18].

На рис. 5 представлено количество продуктов пиролиза ЛЦМ (в относительных единицах) в зависимости от Q_r . При повышении Q_r идет снижение выхода СН₄ и СО с минимумом при $Q_r =$ = 1.4 ммоль/г. При более высоких Q_r выход этих продуктов возрастает. Количество выделенного СО₂ монотонно возрастает по мере увеличения Q_r .

Наблюдаемые закономерности выхода продуктов пиролиза озонированных ЛЦМ объясняются сочетанием двух процессов - деструкции компонентов биомассы и сопровождающим ее образованием продуктов окисления. Отмеченное уменьшение интенсивности скелетных колебаний ароматики у озонированных образцов и приведенные в табл. 2 данные по их составу позволяют связать первоначальное уменьшение количества CH₄ с разрушением ЛГ при озонировании, тем более, что основным источником выделения СН₄ считают лигнин [22, 25, 26]. Как показали результаты моделирования ДТГ-кривых, делигнификация древесины озоном сопровождается разрушением ГЦ. О деградации ГЦ свидетельствуют и изменения профилей выхода СН₄, СО₂ и СО (рис. 4б−4г), на которых для образцов № 2 и № 3 видно уменьшение плеч в области термодеструкции ГЦ (270-280°C). Таким образом, совокупность данных указывает на то, что в отмеченном интервале $Q_{\rm r}$ происходит удаление ЛГ и ГЦ. Возрастание количества CH_4 при увеличении Q_r до 2.8 ммоль/г происходит за счет выделения газа при 170-250°C и при температурах выше 400°C,



Рис. 5. Количество продуктов пиролиза (отн. ед.) образцов ЛЦМ в зависимости от удельного поглощения озона (Q_r); СО, СО₂ – левая ось *Y*, СН₄ – правая ось *Y*.

где в ходе термического анализа формируется уголь (рис. 4в). По-видимому, увеличение выхода СН₄ связано с увеличением содержания в озонированных образцах алифатических структур, которые, как и ароматические, авторами [17, 25] отмечены как источник образования СН₄. Образование карбонильных и карбоксильных соединений объясняет увеличение выхода CO₂ при пиролитической деструкции образцов № 3 и № 4 (рис. 4). У образца № 4 выделение CO₂ возрастает как в области высоких температур, так и в области 200–280°С. Эти данные подтверждают выводы об образовании продуктов озонирования, сделанные на основании моделирования кривых ДТГ.

Превращение древесины на разных этапах озонирования

Исследованные образцы ЛЦМ получены на разных этапах обработки озоном в условиях оптимума содержания воды, и сопоставление их характеристик позволяет рассмотреть разные стадии превращения древесины при поглощении озона. Образец № 2 соответствует линейному участку зависимости $Q_{\rm r}(t)$ (рис. 1). На этом этапе озон взаимодействует с ароматическими структурами, происходит удаление из структуры биомассы лигнина и части ковалентно-связанных с ним гемицеллюлоз. Степень делигнификации, определенная по данным по содержанию ЛГ [9], при $Q_{\rm r} = 1.0$ ммоль/г составляет 45.8%. Удаление ЛГ и ГЦ приводит к падению термической устойчивости, свидетельствующей о дезорганизации структуры лигноуглеводной матрицы в целом и образованию материала, в котором содержание ЦЛ возрастает.

Образцу № 3 на рис. 1 соответствует кривая 2. В этом случае при поглощении озона делигнификация продолжается, при $Q_r = 1.4$ ммоль/г СД составляет 55.3%, разрушаются ГЦ. Одновременно образуются продукты окислительной деструкции озоном. Содержание ЦЛ в озонированном образце ЛЦМ максимально.

Образец № 4 получен при длительном озонировании (рис. 1, кривая 3). При $Q_r = 2.8$ ммоль O_3/Γ достигается СД 60.4%. Очевидно, что на заключительном этапе озонирования делигнификация древесины не является основным процессом. Преврашение ГШ также незначительно. Отмечено разрушение ЦЛ с термически неустойчивой структурой, к которой относятся аморфные области целлюлозного волокна. Это предположение основывается на данных работы [6], в которой отмечен процесс аморфизации целлюлозы при озонировании древесины осины, а также на известных данных по термической устойчивости кристаллической и аморфной целлюлозы. Показано [21, 24], что уменьшение степени кристалличности ЦЛ способствует понижению ее термической стабильности. Данные ТГ/ДТГ, МС и ИК-спектров указывают на заметный вклад продуктов озонирования в процессы пиролитической декомпозиции ЛЦМ. На этапе длительной обработки озоном идет также образование поликонденсированных структур, отмеченных при озонировании ряда ЛЦМ [10, 15, 31].

Результаты работы показывают, что, несмотря на относительную селективность озона по отношению к ароматическим группам, обработка озоном приводит к деградации всей структуры ЛЦМ. Тем не менее, на профиле поглощения озона рис. 1 можно выделить разные области Q_r : начальный линейный отрезок (∂ –1) – область преимущественного разрушения ЛГ и ГЦ. На участке (1–2) деструкция ЛГ и ГЦ в биоматериале продолжается. Достигается максимальное содержание ЦЛ в озонированном материале. Длинный участок (2–3) – область, где преимущественно идут реакции озона с разнообразными продуктами озонирования ЛЦМ, идет частичное разрушение целлюлозы.

Таким образом, с помощью метода термического анализа определена область значений удельного поглощения озона, оптимальная для делигнификации древесины, и показано преимущество кратковременной обработки биоматериала озоном для получения материала с высоким содержанием целлюлозы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Физическая химия лигнина / Ред. К.Г. Боголицын, В.В. Лунин. Архангельск: Арханг. гос. технич. унт, 2009. 489 с.
- Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al. // Bioresour. Technol. 2015. V. 183. P. 240.
- García-Cubero M.T., Coca M., Bolado S., Gonzalez-Benito G. // Chem. Eng. Trans. 2010. V. 21. P. 1273.
- Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S. // Biores. Technol. 2016. V. 199. № 1. P. 2.

- 5. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
- 6. *Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V.//* Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. V. 42. № 7. P. 694.
- 7. García-Cubero M.T., Palacín L.G., González-Benito G. et al. // Bioresour. Technol. 2012. V. 107 .P. 229.
- 8. Бенько Е.М., Лунин В.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 305.
- 9. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. //* Журн. физ. химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1402.
- 10. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1337.
- 11. *Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
- Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др. // Химия растительного сырья. 2019. Т. 1. С. 85.
- Andersen S.L., Castoldi R., Bracht A. et al. // Wood Sci. Technol. 2018. https://doi.org/10.1007/s00226-018-1061-7
- 14. Perrone O.M., Colombari F, Rossi J. et al. // Biores. Technol. 2016. V. 218. P. 69.
- 15. *Мамлеева Н.А., Шумянцев А.В., Лунин В.В. //* Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 526.
- Шарыпов В.И., Гришечко Л.И., Тарасова Л.С. и др. // J. Siberian Federal Univ. Chemistry. 2011. V. 3. № 4. P. 221.
- 17. Jakab E., Faix O., Till F. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V. 40-41. P. 171.
- Wang S., Ru B., Lin H., Sun W. // Fuel. 2015. V. 150. P. 243.
- Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D. et al. // Biomass&Bioenergy. 2011. V. 35. P. 298.
- 20. Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. // Сибирский лесной журн. 2015. № 6. С. 17.
- 21. Labbé N., Kline L. M., Moens L. et al. // Biores. Technol. 2012. V. 104. P. 701.
- 22. Yang H., Yan R., Chen H. et al. // Fuel. 2007. V. 86. P. 1781.
- 23. Zhang J., Feng L., Wang D. et al. // Biores. Technol. 2014. V. 153. P. 379.
- Tsujiyama S., Miyamori A. // Thermochim. Acta. 2000. V. 351. P. 177.
- Chen Y. Duan., J., Luo Y.-H. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2008. V. 83. P. 165.
- Laryea-Goldsmith R. and Woolard C. // Renewable Energy. 2013, Article ID 508965. https://doi.org/10.1155/2013/508965
- 27. Di Blasi C. Progress in Energy and Combustion Science. 2008. V. 34. P. 47.
- Faix O., Böttcher J.H. // Holz als Roh- und Werkstoff. 1992. V. 50. P. 221.
- 29. Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B. // Vibr. Spectr. 2004. V. 36. № 1. P. 23.
- 30. *Kushnir E.Y., Autlov S.A., Bazarnova N.G.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2015. V. 41. № 7. P. 713.
- Kádár Z., Shultz-Jensen N., Jensen J.S. et al. // Biomass. Bioenergy. 2015. V. 81. P. 26.