_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УЛК 543.422:628.3

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

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

^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.

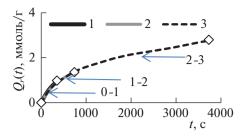


Рис. 1. Кинетические кривые удельного поглощения озона древесиной осины. Продолжительность озонирования, с: —— 360, —— 720, —— 3700.

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 спектрометрическим (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]. B работе [15] данные TГ/MC-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 \leq 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. ($Q_{\rm r}$, 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 С Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром Netzsch 409 Aoelos. Образцы древесины анализировали при скорости нагрева $10~\rm K~muh^{-1}$ в интервале от $40~\rm дo~600^{\circ}C$ в атмосфере аргона, скорость потока газа $-8~\rm mn/muh$, масса образца $5-7~\rm mr$.

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 $Q_{\rm r}$, соответствующие окончанию обработки озоном. На первом этапе за 360 с поглощено 1.0 ммоль O_3/Γ (кривая I); для поглощения 1.4 ммоль O_3/Γ потребовалось 720 с (кривая I), а за I0 с поглощено I1 ммоль I2 ммоль I3. Разная скорость поглощения озона, характерная для выделенных участков, указывает на протекание различных процессов. Далее представлен анализ образцов, соответствующих точкам на рис. I1.

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

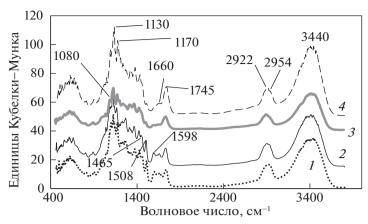


Рис. 2. ИК-спектры озонированной древесины осины; $Q_{\rm r} = 0$ (1), 1.0 (2), 1.4 (3) и 2.8 ммоль/г (4).

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 $Q_{\rm r}$ возрастает интенсивность полос 1080 и 1040 см $^{-1}$ валентных С $^{-1}$ 0- и С $^{-1}$ 0- С-колебаний, изменяется контур полосы валентных С $^{-1}$ 4-колебаний (2850 $^{-1}$ 3000 см $^{-1}$). В спектре 4 4 видно плечо при 2954 см $^{-1}$ (валентных колебаний С $^{-1}$ 4 в С $^{-1}$ 4 в С $^{-1}$ 4 в С $^{-1}$ 3-группах [28]).

Термический анализ

На рис. 3 приведены кривые $T\Gamma/ДT\Gamma$ исследованных образцов, а в табл. 1 представлены результаты $T\Gamma/ДT\Gamma$ -анализа. Как показывает $T\Gamma$ -кри-

вая на рис. 3 для образца исходной древесины (№ 1), в интервале 40–130°С (I 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 $m_{\text{ост}}$ 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 Δm и $m_{\rm oct}$ 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 $(m_{\text{ост}})$, температуры максимума скорости потери массы (T_{max}) для образцов ЛЦМ № 1—4, полученных при различных значениях удельного поглощения озона (Q_r)

No	$Q_{ m r}$, ммоль/г	$-\Delta I$	n, %	. m _{ост} ,%	T _{1max} , °C	T _{2max} , °C	
		40-130°C	130-600°C	m_{oct} , π	1 lmax, 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	

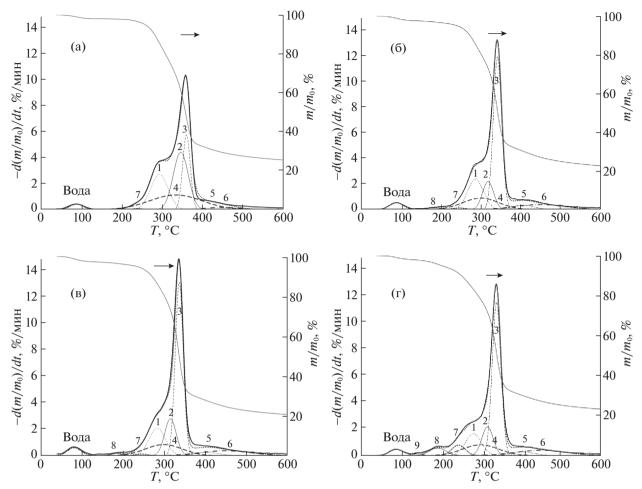


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые образцов древесины и деконволюция ДТГ-кривых на компоненты гауссовой формы; $Q_r = 0$ (a), 1.0 (б), 1.4 (в) и 2.8 ммоль/г (г); —— экспериментальная кривая, ••••• модельная кривая, —··— пик воды; компоненты разложения -----1, —— 2, —— 3, —— 4, ······· 5, — · -6, -----7, —— 8, — · -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 ($\Gamma \coprod_{\kappa}$, $\coprod J_{\kappa}$ и J_{κ}), 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-

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

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

^{*} 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 $Ar_{\rm c}/Ar$, 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 $_{\rm K1}$ + ЦЛ $_{\rm K2}$), 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°C 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_{lmax} 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 ($T_{2\text{max}}$) 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 $_{\rm K}$ по мере увеличения $Q_{\rm I}$ 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 $\Gamma \coprod_{\kappa}$, как и $\Pi \Gamma_{\kappa}$, заметно уменьшается.

Компоненты разложения № 2 и № 3, относящиеся к ЦЛ, в озонированных образцах имеют максимумы при 316-318°C и 337-341°C, а суммарный вклад этих компонент (Ц $\Pi_{\kappa 1}$ + Ц $\Pi_{\kappa 2}$) у озонированных образцов возрастает по сравнению с исходным образцом. Из табл. 2 следует, что Ar_c/Ar низкотемпературной компоненты Ц $\Pi_{\kappa 1}$ 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 $Q_{\rm r} = 1.4$ ммоль/г вклад низкотемпературной компоненты ЦЛк1 максимален (13.9%), при $Q_{\rm r} = 2.8$ ммоль/г значение $\ \, \coprod \ \, \prod_{\kappa 1} \ \,$ уменьшается, что свидетельствует о разрушении части целлюлозы при озонировании. Для образца № 4 общий вклад целлюлозы (ЦЛ $_{\kappa 1}$ + ЦЛ $_{\kappa 2}$) — 54.4%, а у образца № 2 при Q_r 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-

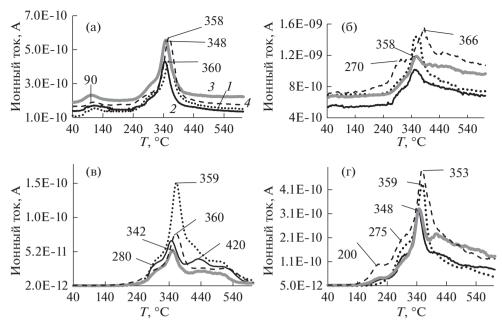


Рис. 4. Профили выделения H_2O (а, M/z 18), CO (б, M/z 28), CH_4 (в, M/z 15) и CO_2 (г, M/z 44) при термодеструкции образцов ЛЦМ; $Q_r = 0$ (I), 1.0 (I), 1.4 (I) и 2.8 ммоль/г (I).

растает при увеличении $Q_{\rm r}$, а область температур их выделения расширяется при увеличении $Q_{\rm r}$. 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 $Ar_{\rm c}/Ar$ соответствующих компонент разложения растет при увеличении $Q_{\rm r}$ (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), CO_2 (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 CO_2 , CO и CH_4 (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 CH_4 (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 СО, СО₂, H_2O , HCHO, CH_4 и других соединений при термолизе ЛЦМ [17, 18, 25]. Выделение CH_4 обусловлено термодеструкцией всех компонентов ЛЦМ — ЛГ, ГЦ и ЦЛ. Показано [17, 22], что выделение метана коррелирует с содержанием OCH_3 -групп в лигнинах. По данным [22], CH_4 выделяется в ходе пиролиза ГЦ при $280^{\circ}C$, а также при $520^{\circ}C$, 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 $\Pi\Gamma$ и C—O-групп $\Gamma\Pi$ и Π . Образованию Ω 0 при пиролизе Π 1 способствует присутствие карбоксильных групп и Ω 0- Ω 1 (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 CH_4 и CO с минимумом при $Q_r = 1.4$ ммоль/г. При более высоких Q_r выход этих продуктов возрастает. Количество выделенного CO_2 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 СН₄ с разрушением ЛГ при озонировании, тем более, что основным источником выделения CH_4 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_r происходит удаление ЛГ и ГЦ. Возрастание количества $\mathrm{CH_4}$ при увеличении $Q_{\scriptscriptstyle \Gamma}$ до 2.8 ммоль/г происходит за счет выделения газа при 170-250°C и при температурах выше 400°C,

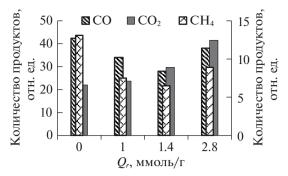


Рис. 5. Количество продуктов пиролиза (отн. ед.) образцов ЛЦМ в зависимости от удельного поглощения озона (Q_r); СО, СО₂ — левая ось Y, СН₄ — правая ось Y.

где в ходе термического анализа формируется уголь (рис. 4в). По-видимому, увеличение выхода $\mathrm{CH_4}$ связано с увеличением содержания в озонированных образцах алифатических структур, которые, как и ароматические, авторами [17, 25] отмечены как источник образования $\mathrm{CH_4}$. Образование карбонильных и карбоксильных соединений объясняет увеличение выхода $\mathrm{CO_2}$ при пиролитической деструкции образцов № 3 и № 4 (рис. 4). У образца № 4 выделение $\mathrm{CO_2}$ возрастает как в области высоких температур, так и в области $200-280^{\circ}\mathrm{C}$. 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 $Q_{\rm r}$ =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 ГЦ 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 $(\theta-I)$ — область преимущественного разрушения ЛГ и ГЦ. На участке (I-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

- 1. 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.
- 3. 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.

- 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.
- 12. *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.
- 16. *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
- 19. 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.
- Labbé N., Kline L. M., Moens L. et al. // Biores. Technol. 2012. V. 104. P. 701.
- 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
- Di Blasi C. Progress in Energy and Combustion Science. 2008. V. 34. P. 47.
- 28. *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.
- 31. Kádár Z., Shultz-Jensen N., Jensen J.S. et al. // Biomass. Bioenergy. 2015. V. 81. P. 26.