**Оптимизация процесса озонной делигнификации древесины.**

Н.А. Мамлеева

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Москва, 11999*2*, Россия*.

\*[mamleevana@bk.ru](mailto:mamleevana@bk.ru)

Древесина – материал биологического происхождения с высоким содержанием целлюлозы (ЦЛ), что и определяет её ценность с точки зрения получения ЦЛ и продуктов на её основе. 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 реагентов, необходимых для последующего выделения ЦЛ, а также снижает выход моносахаридов при биоконверсии ЦЛ в сахара.

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. Озон характеризуется высокой реакционной способностью по отношению к фенольным структурам ЛГ. ЦЛ и ГЦ относительно устойчивы к воздействию озона.

Озонированные ЛЦМ исследовали рядом физико-химических методов, среди них ИК-, УФ- спектроскопия, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, проведено тестирование ЛЦМ в реакции ферментативного гидролиза в сахара; исследованы продукты озонирования древесины. Авторами для изучения превращений ЛЦМ при обработке озоном использован метод термического анализа.

Термогравиметрический (ТГ) анализ известен как информативный метод исследования биомассы растений и её основных структурных компонентов. Установлено, что снижению термической устойчивости ЛЦМ способствует понижение содержания ЛГ, а по данным аналогично действует и снижение содержания кристаллической ЦЛ.

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. Образцы ЛЦМ охарактеризованы методом КР-спектроскопии.

**Эксперимент**

Объектом исследования служил образец древесины осины (*Populus tremula*) (фракция с размером частиц ≤0.315 мм с содержанием воды 52-55% относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.)). Озонирование 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 на грамм а.с.д. (Qr, 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.

***Поглощение озона древесиной***

На рисунке 1 приведены кинетические кривые поглощения озона образцами древесины с содержанием воды 58-60%.

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

Рисунок 1 представляет собой кинетический профиль поглощения озона, а точками на рисунке отмечены значения Qr, соответствующие окончанию обработки озоном. На первом этапе за 360 с поглощено 1.0 ммоль О3/г (кривая 1); для поглощения 1.4 ммоль О3/г потребовалось 720 с (кривая 2), а за 3700 с поглощено 2.8 ммоль О3/г (кривая 3). Разная скорость поглощения озона, характерная для выделенных участков, указывает на протекание различных процессов. Далее представлен анализ образцов, соответствующих точкам на рис.1.

***КР спектры***

В спектре исходного образца (№1) присутствуют полосы валентных С-С колебаний гваяцильного кольца (1598 см-1) и 1656 см-1 (νС=С в структурах типа кониферилового спирта [24,25]). У озонированных образцов №2, №3, интенсивность этих полос, а также полосы 3068 см-1 (νС-Н ароматического кольца) заметно уменьшаются.

В спектре КР исходной древесины (№1) присутствуют полосы валентных С-С колебаний гваяцильного кольца (1598 см-1) и при 1660 см-1 (νС=С в структурах типа кониферилового спирта). У озонированных образцов №2 и №3 относительная интенсивность этих полос, а также полосы 3068 см-1 (νС-Н ароматического кольца) [3] заметно уменьшаются. Отношение интенсивностей (*I*) некоторых полос в спектрах КР приведено в таблице 1. Для полос 1598 см-1 и 2899 см-1 (*I1598/I2899*) уменьшается от 0,8 (№1) до 0,44 и 0,46 (образцы №2 и №3). Интенсивная полоса 2899 см-1 С-Н валентных колебаний, характерная для ЦЛ, ̶ практически неизменна.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.2. Спектры КР образцов древесины сосны.  Qr, ммоль/г: 0(1), 1,6 (2), 2,0 (3,4). |

Эти данные свидетельствуют о делигнификации биоматериала. Оценка доли деструктурированной озоном ароматики (ЛГ\*) показывает, что в образце №2 (Qr 1,6 ммоль/га.с.д.) после озонирования осталось 55% ароматических структур, присутствовавших в исходном образце, и, следовательно, 45% их разрушено озоном.

Таблица **3.** *Отношение интенсивностей полос (Iν/I0ν) в спектрах КР*

*озонированной (Iν ) и исходной древесины (I0ν) и доля окисленного озоном*

*лигнина (ЛГ\*, %) в образцах древесины.*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № обр | Qr, ммоль/г | I1598/I01598 | I2899/I02899 | I2931/I02931 | I3068/ I03068 | ЛГ\*, % |
| 1 | - | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1,0 | 0 |
| 2 | 1.0 | 0.60 | 1.0 | 1.0 | 0.65 | 40±4 |
| 3 | 1.5 | 0.55 | 1.0 | 1.0 | 0.55 | 45±5 |
| 4 | 2.8 | 0.54 | 0.83 | 1.0 | 0.75 | 46±5 |

При удельном поглощении озона 2.8 ммоль/г (образец №4) интенсивность полос 1598, 2931, 3068 см-1, относящихся к ароматическим структурам. В спектре есть полоса 1630 см-1 валентных С=О колебаний кониферилового альдегида. Полоса 2899 см-1 ̶ интенсивна, однако изменение контура полосы указывает на разрушение С-Н связей целлюлозы.

***Термический анализ***

На рисунке 3 приведены кривые ТГ/ДТГ исследованных образцов, а в Таблице 1 представлены результаты ТГ/ДТГ анализа. Как показывает ТГ кривая на рисунке 3 для образца исходной древесины (№1), в интервале ºС (I интервал) потеря массы (m) составила 1.9%. Во втором интервале (130 – 600 °С) m составила 71,7%. Остаточная масса (mост) составила 25.6%. Сравнение значений m и mост 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 m и mост почти совпадают со значениями, 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 (Таблица 1). Очевидно, что наблюдаемые изменения ТГ/ДТГ кривых обусловлены изменением состава ЛЦМ в зависимости от Qr.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *Рис.3… Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образцов древесины. Qr, ммоль/г: 0 (1), 1,5 (2),2,8 (3).* | |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***Таблица 1.*** *Потеря массы (-Δm,%) в I и II температурных интервалах, остаточная масса (mост), температуры максимума скорости потери массы*  *(tmax °С) для образцов ЛЦМ, полученных при различных значениях удельного поглощения озона (Qr).* | | | | | | |
| №  обр | Qr, ммоль/г | m, % | | mост,% | Т1max,  °С | Т2max,  °С |
| ºС |  ºС |
| 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 |

Термическую деструкцию древесины представляют как суммарный процесс реакций термического разложения отдельных компонентов – ГЦ, ЦЛ и ЛГ. 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. Поэтому приведенные данные не позволяют оценить вклад этих структурных компонентов биомассы в потерю массы в условиях пиролиза.

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 её 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 рисунке 4.

|  |  |
| --- | --- |
| А | Б |
| Рис.4. Результаты моделирования кривых ДТГ компонентами Гаусса.  образец №1(А); образец №3 (Б). | |

На рисунке приведены компоненты деконволюции и вклад (Arc/Ar) компонент, относящихся к ГЦ, ЦЛ и ЛГ в биомассе (ГЦк, ЦЛк и ЛГк), а также компонент, относящихся к примесям (образец №1) и продуктам озонирования у образца №2. Отмечен вклад алифатического и ароматического углерода, формирующегося в ходе термического анализа биомассы. Сопоставление экспериментальных значений потери массы (m) в таблице 1 со значениями суммарной интегральной интенсивности модельной кривой ДТГ, показал, что для всех образцов ошибка моделирования находится в пределах 2.5-4.5%. На рисунке 3 кривая ДТГ исходного образца представлена моделью из восьми симметричных компонент Гаусса. Полоса при 294°С (компонента #3) относится к гемицеллюлозам, которые у лиственной древесины состоят, в основном, из пентозанов (преимущественно, ксилана) и характеризуются низкой термической устойчивостью. Термодеструкция целлюлозы характеризуется двумя компонентами #5 – при 347°С и # 6 – при 361°С, которые можно отнести к ЦЛ с различной степенью кристалличности. ЛГ представлен широкой полосой (#4) с максимумом при 335°С. Компонента #2 относится к примесям, а высокотемпературные компоненты #8 и #2 – к алифатическому и ароматическому углероду в углях, образующихся в ходе термодеструкции биомассы. Компонента #1 соответствует потере воды в первом температурном интервале.

Согласно предлагаемому подходу, вклад компоненты разложения рассматривается как эквивалент потери массы той структурой, к которой отнесена данная компонента модели. У образца №1 для ЛГ Arc/Ar, составляет 25.7% от площади всех компонент разложения. В рамках предлагаемого подхода это значение соответствует доле ЛГ в потере массы. Вклад ГЦ в потерю массы составляет 22.3%, а доля ЦЛ, представленная суммой двух компонент разложения (ЦЛк1+ЦЛк2), составляет 47.0%. Эти значения коррелируют с данными по составу лиственной древесины (46–48% ЦЛ, 19–28% ЛГ, 26–35% ГЦ).

Интегральная интенсивность гауссовой компоненты с максимумом 88ºС составляет 1.9%, что ожидаемо совпадает со значением потери массы в I интервале температур, относящемуся к физически адсорбированной воде. Для озонированных ЛЦМ положение максимума (Т1max в табл. 1) практически не меняется, а интенсивность единственной компоненты Гаусса в I интервале согласуется с величиной m в Таблице 2.

Как видно из рисунка 5, вклад ЛГк по мере увеличения Qr до 1,5 ммоль/г снижается, в принципе коррелируя с изменением содержания ЛГ (ЛГ\*\*) в озонированной древесине осины, определенном ранее для аналогичной серии эксперимента. Результаты моделирования также согласуются с уменьшением интенсивности полос поглощения ароматики в КР спектрах. Как видно из рисунка 4, у озонированных образцов доля компонент ГЦк, как и ЛГк, заметно уменьшается.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 5. Вклад компонент деконволюции (Arс/Аr) в общую площадь под кривой ДТГ образцов древесины при различных значениях удельного поглощения озона. |

Компоненты разложения #5 и #6, относящиеся к ЦЛ, в озонированных образцах имеют максимумы при 316-318°С и 337-341°С, а суммарный вклад этих компонент (ЦЛк1+ЦЛк2) у озонированных образцов возрастает по сравнению с исходным образцом. Значение Arc/Ar низкотемпературной компоненты ЦЛк1 у озонированных образцов изменяется в зависимости от Qr, а вклад компоненты #6, относящейся к термически более устойчивой ЦЛ, близок к 44% и практически не меняется. При Qr 1.5 ммоль/г вклад низкотемпературной компоненты ЦЛк1 максимален (13.9%), при Qr 2.8 ммоль/г значение ЦЛк1 уменьшается, что свидетельствует о разрушении части целлюлозы при озонировании. Для образца №4 общий вклад целлюлозы (ЦЛк1+ЦЛк2) –54.4%, а у образца №2 при Qr 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 Qr [6]) свидетельствуют о том, что данные моделирования близки к реальным значениям по составу озонированных ЛЦМ.

Рисунок 5 показывает, что вклад компонент #7, #8 продуктов озонирования возрастает при увеличении Qr, а область температур их выделения расширяется при увеличении Qr. Образование продуктов озонолиза ЛГ (глиоксалевая, муравьиная, щавелевая и др. кислоты) и других продуктов озонирования - алифатических спиртов, простых и сложных эфиров ранее было отмечено нами ранее. У образца №4 общий вклад компонент #7, #8, в потерю массы – наибольший (9.3%).

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 Qr. Основным отличием образца №4 является присутствие значительного количества продуктов окислительной деструкции биомассы и уменьшение вклада ЦЛ в потерю массы.

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 рисунка 1 можно выделить разные области Qr: начальный линейный отрезок (0-1) – 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, область расходов озона около 1.5 ммоль/г является оптимальной с точки зрения содержания остаточного ЛГ и количества Цл волокна в обработанном озоном биоматериале. Этот вывод подтверждается данными КР- спектров и масс-спектров пиролитического разложения биомассы .

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 целлюлозы.