

УДК 66.092-977

DOI 10.26456/vtchem2025.4.3

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КСИЛАНА ОВСА

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

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

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

Ключевые слова: гемицеллюлоза, ксилан, термический анализ, кинетика деструкции

Введение

На основе полисахаридов растительного сырья в химической промышленности получают моносахара, спирты (этанол, глицерин, ксилит) и органические кислоты, фурфурол и его производные, корма и патоки. Высокое содержание гемицеллюлоз отмечается в древесных и с/х отходах растительного происхождения, поэтому разработка технологий комплексной переработки такого сырья как гемицеллюлозы в полезные для экономики продукты (пищевые, лекарственные, технические и др.) является важной задачей науки и промышленности.

Гемицеллюлозы представляет собой группу аморфных полимеров сложного строения – линейные и разветвлённые гомо- и гетерополисахариды, состоящие как правило из пентоз и гексоз, характеризующиеся средней молекулярной от 10000 до 40000 Да и степенью полимеризации от 80 до 300 [1]. Строение макромолекул гемицеллюлоз в значительной мере зависит от вида растительного сырья. Гемицеллюлозы подразделяются на гексозы и пентозы в зависимости от количества атомов в цикле моносахаров, входящих в состав гемицеллюлоз.

В состав таких макромолекул могут входить звенья ксилозы, арабинозы, маннозы, глюкозы, галактозы, рамнозы, фруктозы, 4-О-

метилглюкуроновой кислоты. Перечисленные ранее моносахариды образуют линейные и разветвленные полимерные цепочки, которые участвуют в нековалентном связывании компонентов клеточных стенок [2, 3].

Ксиланы представляют собой вид гемицеллюлоз, состоящие из остатков β -D-ксилозы, соединённых β -(1 $\rightarrow$ 4) гликозидными связями и в зависимости от вида растительной биомассы а также морфологический принадлежности части растения их содержания находится в пределах от 7 до 40% (масс.) в пересчете на сухое состояние растительного образца. Один из примеров структурной формулы ксилана представлен на рисунке 1.

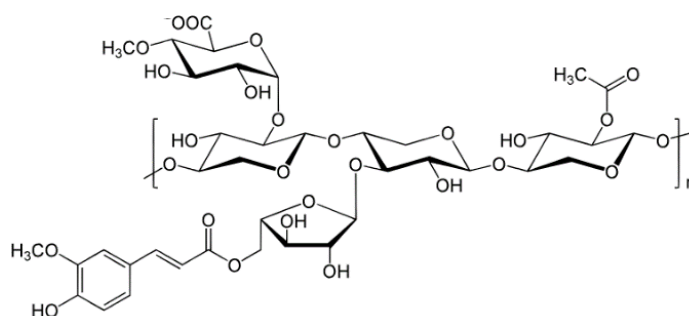


Рис. 1. Структурная формула ксилана

Исследование процессов деструкции гемицеллюлоз является важным для прогнозирования температурной устойчивости и сроков хранения продуктов на основе гемицеллюлоз, а также является важным при разработке технологий термической переработки отходов растительной биомассы для вовлечения их в процессы генерации энергии.

Методы и методики

В качестве сырья использовался чистый образец ксилана (производитель «Serva») выделенного с помощью экстракции из овсяной полбы и отвечающий общей формуле $(C_{10}H_{16}O_9)_n$.

Исследование термической деструкции образца ксилана было выполнено с помощью термовесов NEZSCH TG IRIS 209 F1. Данные для исследования кинетических закономерностей получены посредством термического анализа в интервале от 35 до 600 °C в среде аргона. Образцы помещались в алюминиевые тигли и нагревались с различной скоростью, которая составляла 2,5; 5; 7,5 и 10 °C/мин. Обработка кинетических закономерностей осуществлялась с помощью программы NETZSCH «Termokinetik 3.1».

Следует отметить, что данные термогравиметрического анализа также применялись для разделения совмещенных эффектов потери массы образца в ходе термодеструкции образца ксилана при использовании программы NETZSCH «Peak Separation».

Образец ксилана был исследован с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Масс-спектроскопическое исследование летучих продуктов термической деструкции ксилана овса проводилось с помощью квадрупольного масс-спектрометра NETZSCH 403C Aeolos. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии проводилось при условиях, аналогичных термогравиметрическому анализу.

Результаты и обсуждения

Результаты проведенных исследований процесса термодеструкции ксилана овса представлены на рисунке 2, согласно которым процессу деструкции исследуемого образца ксилана соответствует 4 эффекта потери массы максимумы которых наблюдаются при температурах 97,5°C; 239,0°C; 286,1°C и 421,7°C.

Первый эффект, вероятно, связан с испарением влаги и экстрактивных веществ из исходного образца [4], тем не менее некоторые авторы отмечают, что деструкция гемицеллюлоз начинается в диапазоне температур 120-140°C и протекает по закону случая по связям с меньшей энергией с образованием низкомолекулярных фрагментов макромолекул [5].

По сравнению с целлюлозой гемицеллюлозы обладают меньшей температурной стабильностью, что во многом определяется аморфным строением и более низким молекулярным весом полисахарида [6]. Интенсивный распад ксилана происходит в диапазоне 200-310 °C (см. рисунок 2(а)), при этом осуществляется разрыв гликозидных и С-С связей в ксилопиранозных циклах.

В более узком диапазоне температур от 270-295 °C происходит интенсивная дегидратация с образованием фурфурола, левулиновой и γ-гидроксивалериановой кислот и других простых продуктов [5]. При температурах около 310°C в результате вторичных реакций появляются ароматические соединения. При дальнейшем повышении температуры до 350°C наблюдается значительное увеличение числа парамагнитных центров, что указывает на дальнейшее развитие реакций гомолитического разрыва связей с образованием промежуточных свободных радикалов.

Звенья уроновых кислот в составе гемицеллюлоз не устойчивы в условиях термической деструкции и легко претерпевают декарбоксилирование и от звеньев 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты отщепляются метоксильные группы с образованием метанола в результате реакции β-элиминирования при 250°C (см. рисунок 3).

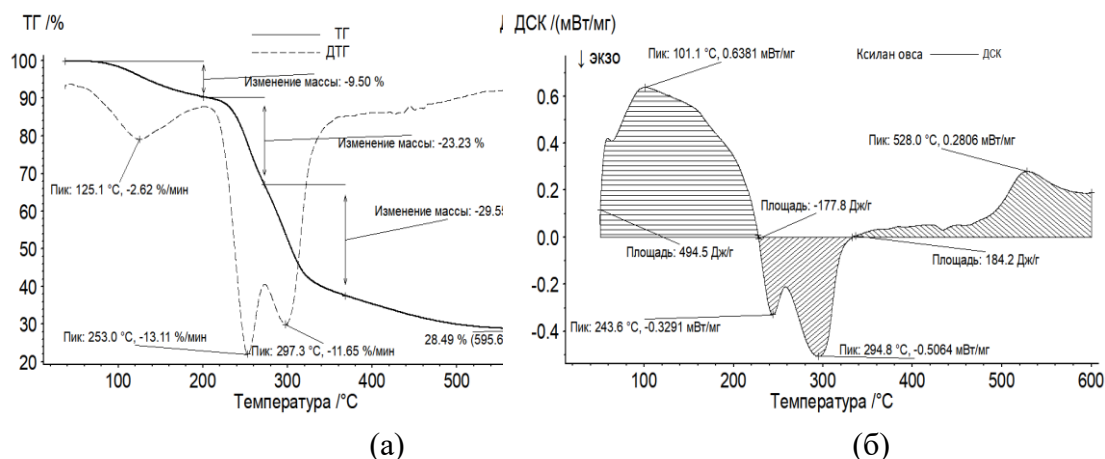


Рис. 2. Данные анализа ТГ, ДТГ (а) и ДСК (б) образца ксилана овса

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

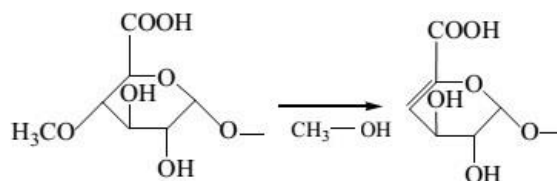


Рис. 3. Схема реакции β-элиминирования

Парциальная площадь стадий термодеструкции 1 – 4 составляет 7,5%; 16,7%; 41,2% и 34,6% соответственно. Первая стадия соответствует процессам испарения влаги и экстрактивных веществ и является эндотермической (см. рисунок 2(б)).

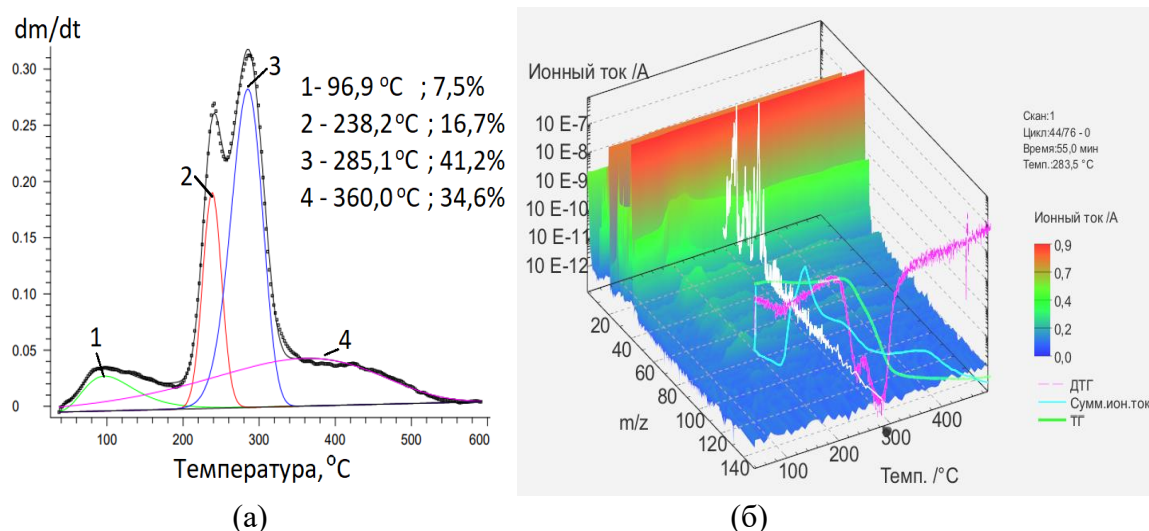


Рис. 4. Разделение пиков термической деструкции ксилана овса с помощью программы NETZSCH «Peak Separation» (а) и данные ТГМС процесса термической деструкции ксилана овса (б)

Стадии 2 и 3 отвечают процессам глубокого разрушения ксилана, которые протекают в близких температурных интервалах и являются экзотермическими, согласно данным рисунка 2(б).

Стадия 4 эндотермична, протекает в достаточно широком температурном диапазоне и, вероятно, связана с процессами дальнейшего разрушения структуры гемицеллюлозы, а также, возможно, химических превращений ароматических структур, входящих в состав клеточных структур овсяной полбы.

Согласно данным, представленным на рисунке 4(б), летучие продукты термической деструкции ксилана овса соответствуют молекулярно-массовому распределению от 2 до 120 Да.

Следует отметить, что в температурном диапазоне соответствующем первой стадии процесса происходит наиболее интенсивное образование летучих продуктов, что также подтверждает низкую термическую устойчивость гемицеллюлозных полисахаридов. Для стадий термодеструкции 2-4 профили образования летучих продуктов представлены более широкими пиками, что свидетельствует о более равномерном образовании летучих продуктов в пределах, соответствующих температурных интервалов (рисунок 4(б)).

На рисунке 5 представлены данные по масс-спектропии летучих продуктов, отражающие зависимость концентрации молекулярных ионов от температуры процесса термодеструкции ксилана овса.

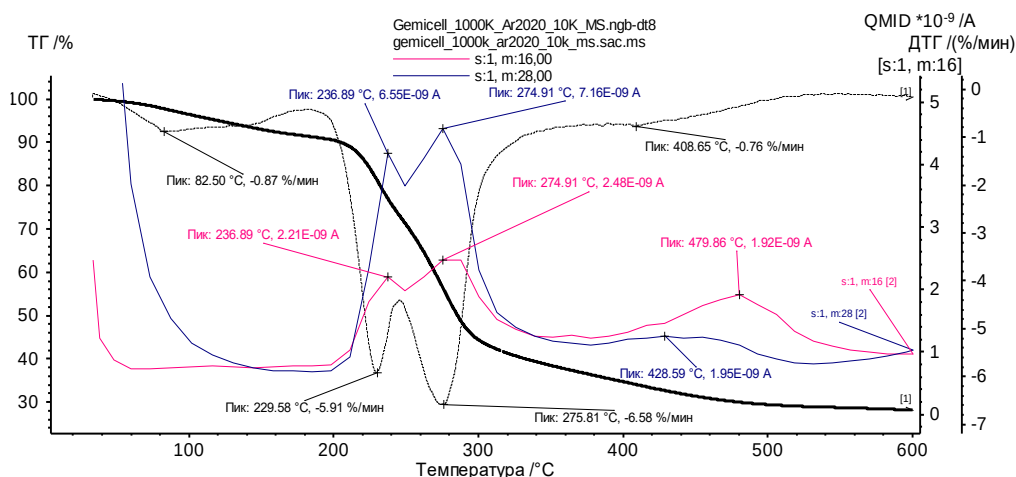


Рис. 5. Данные ТГМС летучих продуктов деструкции по молекулярному иону

Согласно данным рисунка 5, для молекулярных ионов с массами 16 и 28 Да наблюдаются три максимума, причем последние максимумы (428,6 и 479,9°C) являются существенными и соответствуют последней четвертой стадии процесса, что косвенно свидетельствует о протекающих на последней стадии реакциях декарбонилирования и крекинга соответственно.

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

Таблица 1.
Кинетические данные, полученные с помощью модельнезависимых методов

Параметр	Метод 1641	ASTM E698	Фридман	Озава-Флин-Волл
Еакт, кДж/моль	47,7±9,6	126,7±4,6	50-175-330-180	50-200-320-240
log(A), с ⁻¹	2,83	9,6	5-15-30-17	4-16-30-18

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

термической деструкции как одностадийный. Следует отметить, что информации полученная модель-независимыми метода необходима для статистически достоверного определения модели процесса методом нелинейной регрессии.

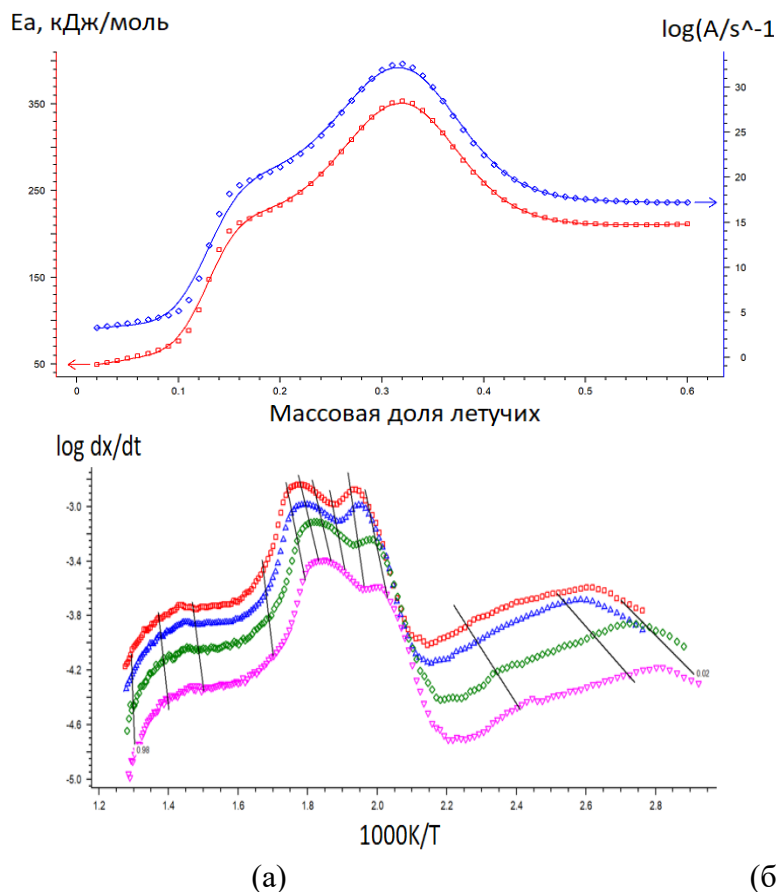


Рис. 6. Зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии ксилана овса (а) и степени превращения от обратной температуры (б) согласно модели Фридамана

На рисунках 6 и 7 соответственно представлены зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии ксилана овса согласно применяемым моделям Фридмана и Озавы-Флин-Волла. Зависимости, представленные на рисунке 6(а), характеризуются ступенчатым подъемом кинетических параметров процесса до максимальных значений и далее следует некоторое снижение как энергии активации, так и предэкспоненты на завершающей стадии процесса термодеструкции. Рисунок 7(а)

полученный с помощью модели Озавы-Флин-Волла достаточно схож с данными по модели Фридмана. Представленные на рисунке 6(б) графики функции $\log(dx)/dt = f(1/T)$, построенные при расчете модели по методу Фридмана и данные на рисунке 7(б) полученным по модели Озавы-Флин-Волла фиксируют изменение наклона линий прямо пропорциональных энергии активации с увеличением степени превращения, что свидетельствует о наличии более чем одной стадии термодеструкции в исследуемом температурном интервале.

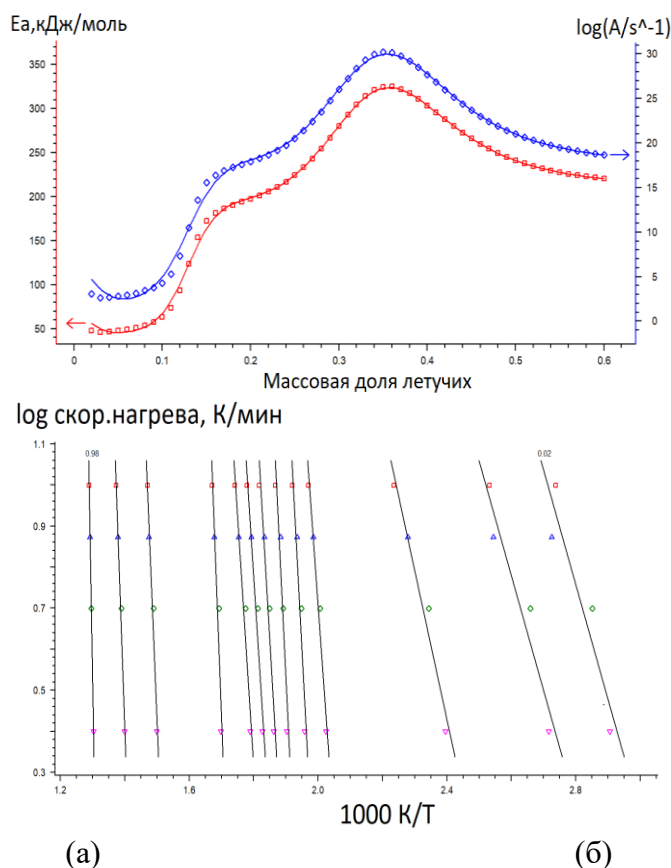
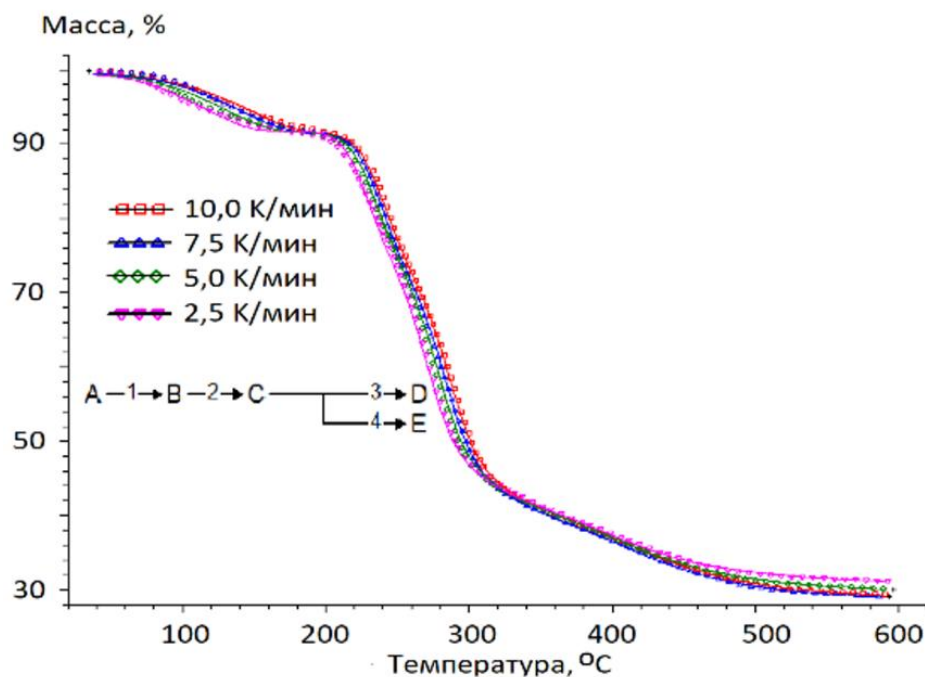


Рис. 7. Графики зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии образца (а) и скорости нагрева от обратной температуры (б) в процессе термодеструкции ксилана овса согласно модели Озавы-Флин-Волла

Модельнезависимые методы, не смотря на свою универсальность и независимость от степени конверсии и скорости нагрева образца, не позволяют получить простейшие кинетические данные о стадиях

реакции и формально кинетическом механизме реакции, поэтому в работе были использованы методы нелинейной регрессии.

Результаты кинетического моделирования термогравиметрических данных процесса термической деструкции ксилана овса, полученные с помощью метода нелинейной регрессии, представлены на рисунке 8. Как видно из данных рисунка 8, процесс термической деструкции ксилана овса состоит из четырех стадий. Стадии 1, 2 процесса термодеструкции ксилана овса - консекитивные, а стадии 3, 4 являются симультанными.



	Е _{акт} , кДж/моль	log(A), с ⁻¹	Модель реакции/Порядок реакции
Стадия 1 (D ₃)	62.6	4.7	трехмерн. дифф. Яндера /-
Стадия 2 (F _n)	263.0	24.9	реакция n-го порядка / 5.62
Стадия 3 (F _n)	218.1	18.6	реакция n-го порядка / 1.53
Стадия 4 (A ₃)	262.7	18.7	трехмерн. дифф. Аврами-Ерофеева /-

Рис. 8. Формально-кинетическая модель термической деструкции ксилана овса, полученная с помощью метода нелинейной регрессии

Представленные в настоящей статье экспериментальные данные по энергии активации термической деструкции могут несколько отличаться от литературных данных, что может быть связано как с типом исследуемых гемицеллюлоз, так и применяемыми расчетными моделями.

Так энергия активации термической деструкции гемицеллюлоз скорлупы масличной камелии принимает значения в диапазоне 175-248 кДж/моль [7], что отчасти является достаточно сходным с представленными результатами по термической деструкции ксилана овса. Процесс термической деструкции ксиланов весьма сложен, о чем косвенно свидетельствует многокомпонентный состав летучих продуктов, который включает в себя несколько сотен различных химических веществ, поэтому исследование механизмов термодеструкции гемицеллюлоз остается важной задачей будущих исследований.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать выводы:

1. Процесс термической деструкции ксилана овса протекает в четыре основные стадии;
2. Парциальные площади стадий 1-4 термической деструкции ксилана овса составляет 7,5%; 16,7%; 41,2% и 34,6% соотв.;
3. Первые две стадии являются последовательными, а две последние параллельными, причем стадии 1 и 4 процесса термической деструкции ксилана овса являются эндотермическими, а стадии 2 и 3 – экзотермическими.
4. Энергии активации стадий 1 - 4 термической деструкции ксилана овса согласно подобранной формально кинетической модели принимают значения 62,6; 263,0; 218,1 и 262,7 кДж/моль соотв.

Список литературы:

1. Ma, L., Wang, T., Liu, Q., Zhang, X., Ma, W., & Zhang, Q. (2012). A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. *Biotechnology Advances*, 30(4), 859–873. doi:10.1016/j.biotechadv.2012.01.
2. Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2006). An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*, 111(1-2), 119–132. doi:10.1016/j.cattod.2005.10.010
3. Zhong R. Secondary cell wall biosynthesis / R. Zhong¹, D. Cui². – DOI: 10.1111/nph.15537. – 2018. - P. 1703–1723.
4. Morais de Carvalho, D., Marchand, C., Berglund, J., Lindström, M. E., Vilaplana, F., & Sevastyanova, O. (2019). Impact of birch xylan composition and structure on film formation and properties. *Holzforschung*, 0(0). doi:10.1515/hf-2018-0224
5. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.

6. Yao F. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis / F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu // Polym. Degrad. Stab. – 2008. – Vol. 93. – P. 90–98.
7. Ding, Y., Huang, B., Li, K., Du, W., Lu, K., and Zhang, Y. (2020). Thermal Interaction Analysis of Isolated Hemicellulose and Cellulose by Kinetic Parameters during Biomass Pyrolysis. Energy 195, 117010. doi:10.1016/j.energy.2020.117010.

Об авторах:

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: pn-just@yandex.ru

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: tschalov_k@mail.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор, кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадиевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: sulmanmikhail@ya.ru

KINETIC MODELING OF THE PROCESS OF THERMAL DESTRUCTION OF OAT XYLAN

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

*Tver State Technical University, Tver
Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization of TvSTU*

The article presents the data of the study of the process of thermal destruction of oat xylan using thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mass spectroscopy. Data on the course of the thermal destruction process were obtained, on the basis of which kinetic modeling was carried out and Arrhenius parameters were obtained, calculated using model-independent methods and the nonlinear regression method. A formal kinetic mechanism of thermal destruction of oat xylan is proposed.

Keywords: *hemicellulose, xylan, thermal analysis, kinetics of destruction*

Дата поступления в редакцию: 19.09.2025.
Дата принятия в печать: 26.09.2025.