

文章编号:0254-0096(2017)11-3111-06

固体酸催化木质素水相降解的试验研究

谭雪松, 庄新姝, 赵月, 元伟, 袁振宏

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

摘要: 对水相环境中, 多种固体酸催化剂作用下木质素水相降解生成酚类化学品的反应进行研究, 发现在不同固体酸催化剂作用下, 木质素转化率为39%~55%, 油相产物选择性81.0%~90.6%, 单酚类产物选择性为11.6%~25.4%。其中, AC-S催化剂具有较高的油相产物和单酚类产物选择性, 条件优化后, 其单酚类产物质量收率可达15.7%。通过对多种固体酸催化剂作用下水相降解产物的变化, 催化剂表征和反应木质素残渣的FTIR表征, 发现具有大比表面积和强酸量的催化剂有利于木质素的转化, 而适当的酸性则更有利于获得单酚类产物。

关键词: 木质素; 固体酸; 水相降解; 酚类

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

0 引言

木质素是由甲氧基苯丙烷结构单元通过醚键和碳碳键链接而成的具有复杂空间结构的高聚物。作为唯一由芳香族化合物组成的可再生资源, 有关木质素高值转化研究, 特别是木质素解聚制备酚类化学品的研究, 越来越受关注^[1-4]。以乙醇、乙二醇、二氧六环等有机溶剂为介质的催化解聚体系^[5-7], 以负载金属的催化氢解体系^[8-11]等木质素解聚转化研究已取得一定进展, 但因木质素结构特性, 苛刻的降解条件、较低的产物收率和复杂的产物组成仍是限制木质素高值转化的难点, 绿色高效催化体系依旧缺乏。

本文对水相环境中, 多种固体酸催化剂作用下木质素水相重整解聚生成酚类化学品的反应进行研究, 以期通过对木质素转化和产物分布的变化, 结合木质素和催化剂的表征, 获得固体酸作用下木质素水相重整的内在关联, 为进一步木质素解聚研究提供基础。

1 实验

1.1 原料

所用催化剂中, 氧化物类催化剂(Al_2O_3 、 ZrO_2 、

SiO_2)购自国药试剂, 分子筛类催化剂(HZSM-5、H-beta、MCM-41、HY)购自天津南化催化剂有限公司, 碳材料类催化剂(AC、AC-S、Glu-S、Graphite)为自制。其中, AC、Graphite 催化剂为阿拉丁试剂所购活性炭、石墨经稀盐酸除杂后制得, AC-S为AC经浓硫酸磺化后所得, Glu-S为葡萄糖直接在浓硫酸中碳化/磺化所成。乙酸乙酯为分析纯, 购自国药试剂, 碱木质素购自Sigma-Aldrich。

1.2 实验方法

实验在体积约为250 mL的带有加热及冷却盘管的不锈钢高压反应釜中进行。一般情况下, 将0.4 g 催化剂与1.0 g 碱木质素加入反应釜中, 加入100 mL 去离子水, 密闭反应釜, 经3次洗气后充入4 MPa N_2 。反应釜开始升温, 待反应釜温度升高到220 °C时, 开始计时, 待反应结束后, 冷却反应釜, 排出气体, 固液分离后, 用乙酸乙酯萃取固体残渣和反应液的油相产物进行分析, 并用固体残渣质量减去催化剂质量计算反应后剩余木质素质量。采用 N_2 物理吸附仪对催化剂的比表面积进行测试, 催化剂酸量借助化学吸附仪, 采用定量氨标定酸量的氨程序升温脱附法测定。

1.3 分析方法

乙酸乙酯萃取相经无水硫酸镁脱水后减压旋

收稿日期: 2015-11-06

基金项目: 广东省自然科学基金(2015A030311022); 国家自然科学基金(2120616; 51076156); 江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金(JSBEM201508)

通信作者: 庄新姝(1970—), 女, 博士、研究员、博士生导师, 主要从事木质纤维组分分离及燃料乙醇方面的研究。zhuangxs@ms.giec.ac.cn

干用以计算油相产物收率,并进样 GC-MS 检测油相产物组成。色谱分析条件:Agilent DB-5 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),高纯氮为载气,进样口温度为 260 °C,柱箱程序为 50 °C保持 1 min,然后 10 °C/min 升温至 250 °C保持 3 min。

图 1 所示为油相产物的色谱图。检测到的主要产物,按图 1 中编号顺序从 1~13 分别为:愈创木酚、4-甲基愈创木酚、儿茶酚、4-乙基愈创木酚、4-丙基愈创木酚、香兰素、4-丙基愈创木酚、丁香酚、香草乙酮、1,2-二甲氧基-4-丙基苯、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮、高香草酸和质荷比(m/z)为 327.2 的未知产物。

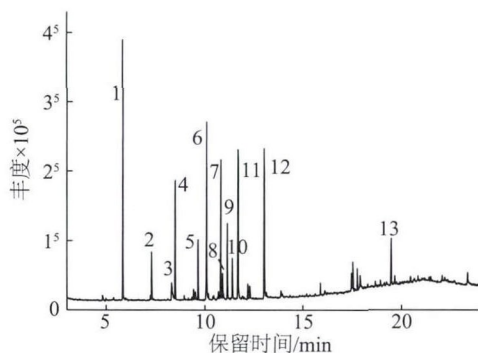


图 1 产物总离子流图

Fig. 1 The TIC pattern of the typical liquid products

因产物组分复杂,按产物性质将其分为单酚类产物、双酚类产物和低聚物 3 部分。单酚类产物和双酚类产物由 GC-MS 直接检测,并以愈创木酚的校正因子估算单酚类产物和双酚类产物产量,低聚物产量为油相产物质量减去单酚类产物和双酚类产物质量。转化率、选择性和收率定义分别为:

$$\text{转化率} = \frac{\text{反应前木质素质量} - \text{反应后剩余木质素质量}}{\text{反应前木质素质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{产物的质量}}{\text{反应转化木质素的质量}} \times 100\% \quad (2)$$

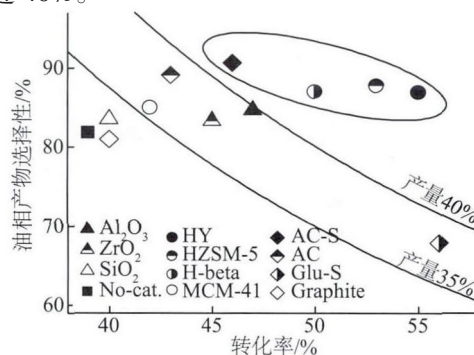
$$\text{收率} = \frac{\text{产物的质量}}{\text{反应前木质素的质量}} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 不同固体酸催化木质素降解反应性能

图 2 所示为不同催化剂作用下木质素的转化和油相产物的选择性。由图 2 可看出,在无催化剂的作用下,木质素水相降解的转化率只有 39%,油

相产物选择性为 81.7%。固体酸催化剂的加入明显加速了木质素的转化,同时增强了油相产物的选择性,在 AC-S 催化剂上,油相产物选择性最高达到 90.6%。此时,木质素转化率为 46%;在 HY 催化剂上,木质素转化率为 55%,油相产物选择性为 86.9%。可见不同种类催化剂对木质素转化和油相产物生成作用有所不同。其中, HY、HZSM-5、H-beta 和 AC-S 催化剂作用下,油相产物收率较高,超过 40%。

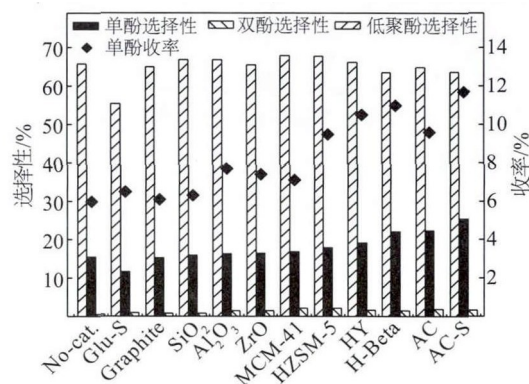


反应条件:1 g 木质素, 0.4 g 催化剂, 100 mL 水, 4 MPa N₂, 220 °C, 2 h

图 2 不同催化剂上木质素的转化

Fig. 2 Catalytic degradation of lignin by various solid acids

为进一步比较不同催化剂对木质素水相降解反应产物的影响,图 3 示出了不同催化剂作用下,油相产物中单酚类产物、双酚产物和低聚物 3 部分选择性变化及单酚类收率。由图 3 可看出,低聚物选择性维持在 65%附近,可见木质素初步降解生成的低聚物是产物的主要部分,这与木质素降解的相



反应条件:1 g 木质素, 0.4 g 催化剂, 100 mL 水, 4 MPa N₂, 220 °C, 2 h

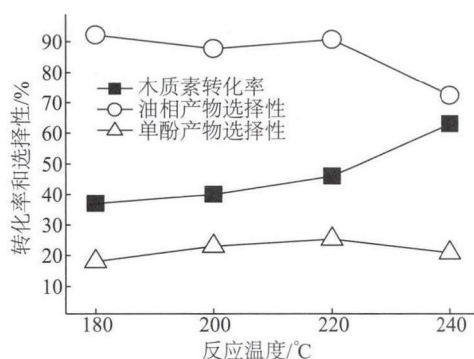
图 3 不同催化剂上酚类产物选择性

Fig. 3 Phenolic compounds from catalytic degradation of lignin by various solid acids

关研究结果类似。单酚类产物选择性大多不到20%,其中,AC-S、AC和H-beta的单酚类选择性较高,分别为25.4%、22.3%和21.4%。综合木质素转化和产物选择性,在AC-S催化剂作用下,木质素水相降解单酚类产物收率达到11.7%。油相产物中单酚类和双酚类产物的选择性不高,低聚物是油相产物中的主要组成部分,可见,提高低分子量酚类产物收率的关键是促进低聚物的进一步解聚。

2.2 AC-S催化木质素降解反应性能

针对AC-S催化剂上优越的催化反应性能,考察反应温度、反应时间、催化剂用量等反应条件对AC-S催化木质素水相降解反应性能的影响。图4所示为不同反应温度下,AC-S催化木质素水相降解的反应性能。由图4可知,木质素转化率随反应温度的升高不断增大,当反应温度为240℃时,木质素转化率达到63%。在较低反应温度(<220℃)下,油相产物选择性较为稳定(87.8%~92.1%),但当反应温度升高到240℃时,油相产物选择性出现明显减小(72.4%),可能是发生了木质素降解产物的重新聚合。单酚类产物选择性随反应温度的升高呈先增后减的趋势,在反应温度为220℃时,单酚类产物选择性最高,达到25.4%。



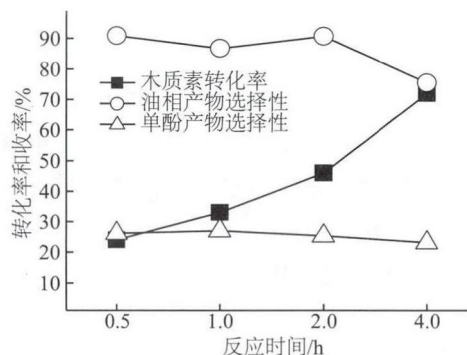
反应条件:1 g木质素,0.4 g催化剂,100 mL水,4 MPa N₂,2 h

图4 反应温度对木质素降解反应性能影响

Fig. 4 Effect of temperatures on catalytic performances of lignin degradation in aqueous phase

反应时间是影响木质素降解反应性能的关键因素,图5所示为220℃时,AC-S催化木质素水相降解产物随时间的变化。随着反应时间的延长,木质素转化率逐渐增大,反应4 h,木质素转化率达到72%。反应时间不超过2 h时,油相产物选择性较为稳定(86.7%~90.8%),当反应时间延长至4 h时,

油相产物选择性降至75.4%。单酚类产物选择性随反应时间的延长有降低的趋势,但总体变化不大(23.2%~26.9%)。

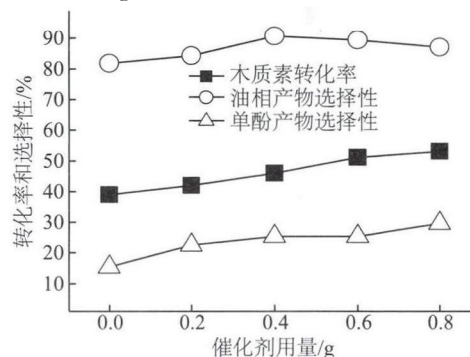


反应条件:1 g木质素,0.4 g催化剂,100 mL水,4 MPa N₂,220℃

图5 反应时间对木质素降解反应性能影响

Fig. 5 Effect of reaction times on catalytic performances of lignin degradation in aqueous phase

图6为AC-S催化剂用量对木质素降解反应性能的影响。考察催化剂用量的影响可发现,随着催化剂用量的增加,木质素转化率和单酚类产物选择性逐渐增加。在催化剂用量为0.8 g时,木质素转化率和单酚类产物选择性分别为53.0%和29.6%。油相产物选择性随催化剂用量的增加呈先增后减的趋势,催化剂用量为0.4 g时,油相产物选择性达到90.6%。



反应条件:1 g木质素,100 mL水,4 MPa N₂,220℃,2 h

图6 催化剂用量对木质素降解性能影响

Fig. 6 Effect of catalyst amounts on catalytic performances of lignin degradation in aqueous phase

综合考虑油相产物和单酚类产物选择性,在优化的反应条件下(催化剂用量0.8 g,温度220℃,时间2 h)AC-S催化木质素水相降解,木质素转化率为53.0%,油相产物收率为46.1%,单酚类产物收率达到15.7%。

2.3 催化剂及反应残渣的表征

通过 N₂ 物理吸附和氨程序升温脱附所表征的催化剂比表面积和表面酸量结果如表 1 所示,结合催化木质素反应性能,比表面积小的氧化物催化剂上 (SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃),木质素转化和单酚类产物选择性不高,这可能是因为比表面积小的催化剂未能提供足够的吸/脱附空间,阻碍了低聚物的进一步解聚。在具有较大比表面积分子筛类催化剂上 (HZSM-5、H-beta、MCM-41、HY),随着催化剂总酸量的增加,木质素转化率逐渐增大,单酚类产物选择性先增后减,说明催化剂酸性有利于促进木质素的降解,但酸性太强又不利于单酚类产物的生成,所以在表面酸性适中的 H-Beta 催化剂上单酚类产物收率较高。碳材料类催化剂 (AC、AC-S、Glu-S、Graphite) 比表面积和酸性差异较大,小比表面积 Glu-S 和 Graphite 催化剂上,单酚类产物选择性较低。AC 和 AC-S 催化剂比表面积相差不大,但在表面酸量大的 AC-S 催化剂上反应,木质素转化率和单酚类产物选择性更高,低聚物选择性降低,可见,催化剂表面酸性有利于低聚产物向单酚类产物的转化。综上所述,具有较大比表面积和适当表面酸

表 1 催化剂比表面积和酸量

Table 1 Specific surface areas and amount of acid on various solid acids

催化剂	比表面积 ^[a] / m ² ·g ⁻¹	吸附 NH ₃ 量 ^[b] / mmol·g ⁻¹	表面酸量 ^[c] / 10 ⁻³ mmol·g ⁻¹ ·m ⁻²
SiO ₂	2	—	—
ZrO ₂	105	0.18	1.71
Al ₂ O ₃	253	0.23	0.91
HZSM-5	387	0.96	2.48
H-beta	481	0.56	1.16
MCM-41	612	0.49	0.80
HY	708	1.62	2.29
Graphite	4	—	—
Glu-S	10	0.17	17
AC-S	1041	0.26	0.25
AC	1218	0.05	0.03

注:[a]—N₂物理吸附测出的比表面积;[b]—氨程序升温脱附测出的氨吸附量;[c]—单位质量单位表面的酸量。

性的催化剂能更好的催化木质素水相降解制备低分子量酚类化合物。

图 7 为单酚类收率较高催化剂 (AC-S、HY、HZSM-5、H-beta、AC) 上木质素降解反应残渣的红外光谱,这些谱图都反映出典型的木质素结构特点,2934 cm⁻¹附近的吸收峰归属于甲基、亚甲基 C—H 键的伸缩振动,1604、1514、1425 cm⁻¹附近的吸收峰为芳环骨架振动吸收峰,1120 cm⁻¹和 1034 cm⁻¹附近吸收峰归属芳环上醚键或仲醇 C—O 键的伸缩振动^[12,13]。

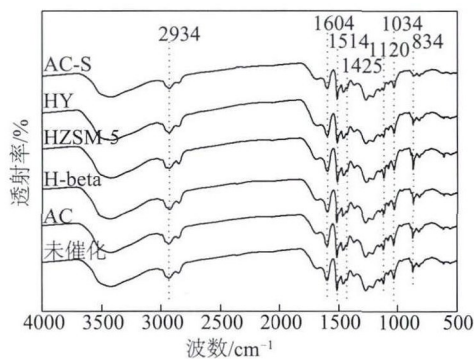


图 7 反应后木质素残渣的 FT-IR 谱图

Fig. 7 FTIR of raw lignin and the reaction residues

对比发现在所表征反应木质素残渣的红外谱图中,归属于芳环骨架振动的吸收峰强度未发生明显改变,说明经固体酸反应并未破坏木质素的芳环结构。H-beta、AC 的谱图与无催化剂的谱图几乎一样,说明 AC、H-beta 对木质素的作用与水相当。AC-S 谱图中 1120、1034、834 cm⁻¹附近的吸收峰强度有较为明显的减弱,这可能是因 AC-S 能有效催化芳环上醚键的断裂,促进低聚物的进一步解聚,从而提高了单酚类产物选择性。

3 结 论

通过对水相环境中,多种固体酸催化剂作用下木质素水相降解反应的研究,发现 AC-S 具有较高的催化活性。在催化剂用量为 0.8 g, 220 °C 反应 2 h,木质素转化率、油相产物收率和单酚类产物收率分别为 53.0%、46.1%和 15.7%。

通过催化剂表面性质的表征和反应后木质素残渣的 FTIR 谱图,结合反应性能,发现具有大比表面积和强酸量的催化剂有利于木质素的转化,而适

当的酸性则更有利于获得单酚类产物,因而具有较大比表面积和适当表面酸性的催化剂能更好地催化木质素转化和单酚类产物的生成。

[参考文献]

- [1] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构功能及高值化利用[J]. 纤维素科学与技术, 2006, 14(1): 52—59.
- [1] Qiu Weihua, Chen Hongzhang. Structure function and higher value application of lignin[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2006, 14(1): 52—59.
- [2] 冯国东, 周永红, 胡立红. 木质素液化技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2009, 43(3): 37—41.
- [2] Feng Guodong, Zhou Yonghong, Hu Lihong. Research progresses on liquefaction technology of lignin[J]. Biomass Chemical Engineering, 2009, 43(3): 37—41.
- [3] Zakzeski J, Bruijninx P, Jongerius A. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3552—3599.
- [4] 龙金星, 徐莹, 王铁军, 等. 木质素催化解聚与氢解[J]. 新能源进展, 2014, 2(2): 83—88.
- [4] Long Jinxing, Xu Ying, Wang Tiejun, et al. Catalytic depolymerization and hydrogenolysis of lignin [J]. Advances in New and Renewable Energy, 2014, 2(2): 83—88.
- [5] Torr K, Pas D, Cazeils E, et al. Mild hydrogenolysis of in-situ and isolated *Pinus radiata* lignins[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(16): 7608—7611.
- [6] Ye Yueyuan, Zhang Yu, Fan Juan, et al. Novel method for production of phenolics by combining lignin extraction with lignin depolymerization in aqueous ethanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(1): 103—110.
- [7] 田晓东, 叶跃元, 刘运权. 木质素在异丙醇中的降解研究[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 67—72.
- [7] Tian Xiaodong, Ye Yueyuan, Liu Yunquan. Depolymerization of lignin in isopropanol solvent [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015, 35(2): 67—72.
- [8] 张兴华, 陈伦刚, 张琦, 等. 木质素基酚类化合物加氢脱氧制取碳氢燃料[J]. 化学进展, 2014, 26(12): 1997—2006.
- [8] Zhang Xinhua, Chen Lungang, Zhang Qi, et al. Production of hydrocarbons via hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds [J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(12): 1997—2006.
- [9] Elliott D C, Hart T R. Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil[J]. Energy Fuels, 2009, 23(2): 631—637.
- [10] Zhao Chen, Kou Yuan, Lemonidou A A, et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2009, 48(22): 3987—3990.
- [11] 谭雪松, 庄新姝, 亓伟, 等. 钯碳催化木质素模型化合物制备烷烃的试验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(7): 1115—1119.
- [11] Tan Xuesong, Zhuang Xinshu, Qi Wei, et al. Hydrodeoxygenation of lignin model compounds into alkanes over carbon supported Pd catalysts [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2013, 34(7): 1115—1119.
- [12] 孙付保, 王亮, 谭玲, 等. 木质纤维素糖平台基质组成结构的分析表征技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 883—890.
- [12] Sun Fubao, Wang Liang, Tan Ling, et al. Analytic technology of characterizing the substrate architecture in the lignocellulose-to-sugar platform [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4): 883—890.
- [13] Santoni I, Callone E, Sandak A, et al. Solid state NMR and IR characterization of wood polymer structure in relation to tree provenance [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 710—721.

INFLUENCE OF SOLID ACIDS ON CATALYTIC DEGRADATION OF LIGNIN TO PHENOLIC COMPOUNDS IN AQUEOUS PHASE

Tan Xuesong, Zhuang Xinshu, Zhao Yue, Qi Wei, Yuan Zhenhong
(*Guangzhou Institute of Energy Conversion, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: The results showed that under the testing conditions lignin conversion (39%-55%), selectivity of oil products (81.0%-90.6%) and selectivity of monomeric phenolics (11.6%-25.4%) were varied over various catalysts. The AC-S was the most suitable catalyst for lignin degradation to product phenolics, and a superior performance obtained was 15.7% yield of the monomeric compounds. The catalysts were characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis and Ammonia temperature programmed desorption (NH₃-TPD). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of solid residue indicated that lignin was really depolymerized to low molecular weight compounds by catalytic cleavage of ether bonds, especially in AC-S catalyst.

Keywords: lignin; solid acids; catalytic degradation; phenolic compounds