

离子液体-水共溶剂作用下 木质素转化为酚类物质的研究

杜芳黎*, 黎演明, 洗学权, 卢波

(广西科学院非粮生物质酶解国家重点实验室, 国家非粮生物质能源工程技术研究中心,
广西生物质炼制重点实验室, 广西南宁 530007)

摘要:以离子液体-水为共溶剂, 磷钼酸铯为催化剂, 对木质素进行降解制备酚类化合物。考察了共溶剂中水的加入量对木质素转化率及酚类物质选择性的影响; 同时, 考察了温度、催化剂质量分数及反应时间对木质素转化率和酚类物质选择性的影响。结果表明, 在反应温度为 180℃、催化剂质量分数为 6%、离子液体质量为 150 mg、水的用量为 20 μL、反应时间为 100 min 时, 木质素的转化率及酚类物质收率均达到最大值, 分别为 87.78% 和 20.08%。GC-MS 分析结果表明, 降解产物中酚类物质主要包括二甲氧基苯酚、苯酚、4-乙基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚。

关键词:离子液体-水; 木质素; 降解; 酚类

中图分类号:TQ352.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0144-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.032

Lignin to monophenols in ionic liquid-water system

DU Fang-li, LI Yan-ming, XIAN Xue-quan, LU Bo

(State Key Laboratory for Enzymatic Hydrolysis of Non-food Biomass, National Engineering Research Center for Non-food Biomass Energy, Guangxi Key Laboratory of Biomass Refining, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: With cesium molybdophosphate (CsPM) as catalyst and in the presence of ionic liquid-water co-solvent, lignin is degraded to prepare monophenols. The influences of the dosage of water in co-solvent, reaction temperature, catalyst concentration and reaction time on the conversion of lignin and the selectivity of monophenols are investigated. Both the conversion rate of lignin and the yield of monophenol can reach the maximum value, 87.78% and 20.08% respectively as reaction temperature is set at 180℃, content of catalyst is 6%, 150 mg of ionic liquid and 20 μL of water are used and reaction time is set for 100 min. GC-MS analysis reveals that the degradation products include mains 2-methoxy-phenol, phenol, 4-ethyl-phenol, 2,6-dimethoxy-phenol.

Key words: ionic liquid-water; lignin; degradation; monophenols

面对全球范围内化石能源的日益枯竭, 开发可再生资源以部分替代化石能源成为人们越来越关注的问题。木质素由于可以制备石化产品而受到越来越多的重视。木质素是由多个苯丙烷结构单元组成的一种复杂酚类聚合物, 对这样的聚合物进行相应的热处理(降解、液化等), 使其结构中的 C—O 键选择性断裂, 会产生碳原子数分布在 6~10 之间的单酚类化合物^[1], 而酚类化合物可以进一步转化为醇类和烃类, 这对于木质素的大规模利用是一条非常有前景的途径。

传统的木质素降解方法中使用强氧化、强腐蚀的酸性物质或有毒溶剂作催化剂, 因此, 急需开发一种新的方法或建立一套新的降解体系来取代传统的方法。

酸性离子液体作为一种环境友好型溶剂, 因其

对生物质的强溶解性而逐渐被应用到木质素溶解和液化降解实验中^[2-3]。如 Songyan Jia 等报道了 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎓和 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓氯化物中木质素模型化合物 β -O-4 键的断裂机理, 结果在 150℃ 下, 愈创木酚的收率高达 70%^[4]; Ekerdt^[5] 及 Blair J. Cox^[6] 等同样研究了木质素模型化合物在离子液体中的降解情况。对于木质素的降解, 更多的是使用模型化合物来进行研究, 很少有文献研究用提取的木质素在离子液体中的降解情况; 另一方面, 根据报道, 在用离子液体作溶剂对木质素进行降解时, 离子液体中加入适量的水会增加离子液体的流动性, 改变离子液体与木质素之间的相互作用力, 使木质素的溶解及降解能力也随之改变, 关于这方面的具体研究, 却鲜少有文献进行报道^[7]。

收稿日期: 2018-05-18; 修回日期: 2018-12-08

基金项目: 广西科学院基本科研业务费(2017YJJ23021); 广西科学研究与技术开发项目(桂科合 15104001-5)

作者简介: 杜芳黎(1983-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向为生物质转化与利用, 通讯联系人, dfl@gxas.cn。

鉴于此,笔者采用离子液体和水混合液为共溶剂,磷钼酸铯为催化剂,对木质素进行降解,研究了共溶剂中水的加入量对木质素转化率及酚类物质选择性的影响,同时,考察了温度、催化剂质量分数及反应时间对木质素转化率及酚类物质选择性的影响,为木质素的降解开发一个新的溶剂体系。

1 材料和方法

1.1 材料

离子液体:1-乙基-3-甲基咪唑磷酸乙酯盐;木质素从造纸黑液中提取得到。

1.2 方法

1.2.1 催化剂制备

将碳酸铯及磷钼酸分别溶于水中,在60℃搅拌下,将碳酸铯水溶液滴加入磷钼酸水溶液中,搅拌24 h,反应完成后,过滤洗涤,80℃干燥,250℃烧结4 h。

1.2.2 木质素降解

条件:水/离子液体混合溶剂中水的体积为0、5、10、15、20、25 μL ,催化剂和木质素的质量比控制在2%~12%,温度控制在120~220℃,时间控制在40~160 min。产物进行过滤,滤液用乙酸乙酯萃取,萃取液浓缩后进行GC-MS测试;固体残渣干燥称重,并进行相应的测试。

1.3 表征

催化剂用XRD、SEM进行表征。

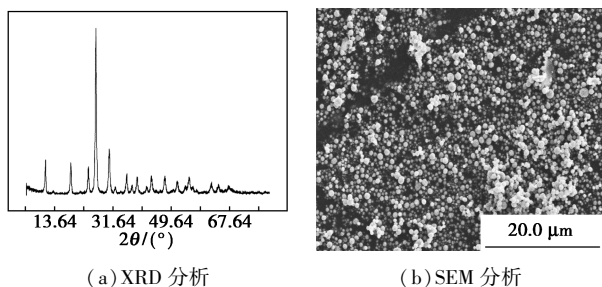
降解产物通过GC-MS进行表征,检测条件:进样器温度为280℃,柱温:初始温度为45℃,保持2 min,然后以5℃/min升至310℃,保持5 min。

固体残渣通过IR进行表征。

2 结果讨论

2.1 催化剂结构

磷钼酸铯的XRD及SEM分析如图1所示。



(a) XRD 分析

(b) SEM 分析

图1 磷钼酸铯的XRD及SEM分析

由图1(a)中可以看出,在10.4、18.2、23.8、

26.0、30.3、35.3、38.6°等处均可观察到磷钼酸铯的特征衍射峰^[8-9]。从图1(b)中可以看出,催化剂呈圆球状颗粒,表面光滑无杂,形状规则,大小较均匀,可观察到少量团聚现象。

2.2 反应参数对木质素转化及酚类物质收率的影响

2.2.1 水的加入对木质素转化率及酚类物质生成的影响

将1 g木质素在180℃下降解100 min,150 mg 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸乙酯盐离子液体和不同量的水为反应溶剂,考察水量对木质素转化率的影响,结果如图2所示。

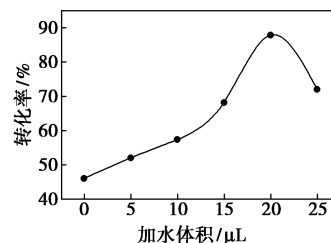


图2 水量对木质素转化率的影响

从图2可以看出,当水用量从0 μL 增加到20 μL 时,木质素的转化率呈上升趋势;当加入的水量大于20 μL 时,木质素转化率开始下降。适量水存在可以促使离子液体和木质素之间形成氢键,有助于木质素更好地溶解及降解。而当水过量时,水在离子液体-水溶剂体系中起主导作用,大量水的存在降低了木质素的溶解,不利于进一步降解^[7,10]。

水量对单酚收率的影响如图3所示。

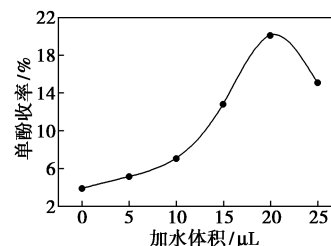


图3 水量对单酚收率的影响

从图3可以看出,当加入的水小于20 μL 时,单酚收率随着加水量的增加而增加,当加水20 μL 时,单酚收率达到最大值;当加水量大于20 μL 时,单酚收率开始下降。这是由于木质素在降解过程中, β -O-4键水解断裂从而产生酚类物质,一方面,适量水的存在可以促使木质素更好的溶解;另一方面,水的存在还可以促进 β -O-4的水解断裂反应,从而促进酚类物质的生成。但当体系中总水含量过高时,

反而容易使木质素从溶剂体系中析出,阻止更多 β -O-4 键的水解断裂,酚类收率也随之下降。

2.2.2 温度对木质素的降解及酚类物质收率的影响

在反应时间为 100 min、催化剂质量分数为 6%、离子液体质量为 150 mg、水的用量为 20 μ L 的条件下,温度对木质素转化率及单酚收率的影响分别如图 4 及表 1 所示。

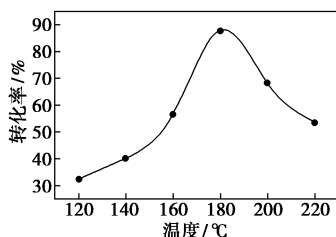


图 4 温度对木质素转化率的影响

表 1 温度对单酚收率的影响

温度/°C	120	140	160	180	200	220
单酚收率/%	2.45	3.54	8.91	20.08	11.08	5.57
残渣率/%	67.63	59.88	43.52	12.22	31.75	46.33

从图 4 及表 1 可以看出,当温度在 120~180°C 范围时,木质素的降解率随温度的升高而升高,在 180°C 时,降解率达到最大值 87.78%;当温度大于 180°C 时,降解率随温度的升高反而下降。由表 1 可以看出,随着温度的升高,酚类物质收率呈先升高后下降的趋势,且在 180°C 时达到最大值 20.08%。当温度小于 180°C 时,降解反应以解聚为主,木质素大量解聚生成小分子及酚类物质。当温度大于 180°C 时,解聚生成的小分子物质及酚类物质开始缩合成高聚物,降解反应主要以缩聚为主。

2.2.3 催化剂质量分数对木质素的降解及酚类物质收率的影响

在反应时间为 100 min、反应温度为 180°C、离子液体质量为 150 mg、水的用量为 20 μ L 时,催化剂质量分数对木质素转化率及单酚收率的影响分别如图 5 及表 2 所示。

从图 5 及表 2 中可以看出,当催化剂质量分数为 6% 时,木质素转化率及酚类物质收率达到最大;而当催化剂质量分数大于或者小于 6% 时,木质素转化率及酚类物质收率均降低。这是由于木质素降解过程中所发生的解聚及缩聚反应的竞争关系造成的。由于酚类物质活性高,在高质量分数催化剂作

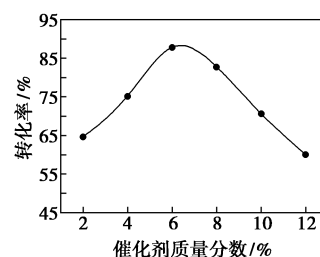


图 5 催化剂质量分数对木质素转化率的影响

表 2 催化剂质量分数对单酚收率的影响

催化剂质量分数/%	2	4	6	8	10	12
单酚收率/%	8.94	12.19	20.08	15.09	9.89	7.21
残渣率/%	35.4	24.83	12.22	17.22	29.22	39.88

用下,彼此间更易于进行缩聚反应^[11],因此,当催化剂质量分数大于 6% 时,酚类物质收率也降低。

2.2.4 反应时间对木质素的降解及酚类物质收率的影响

在催化剂质量分数为 6%、反应温度为 180°C、离子液体质量为 150 mg、水用量为 20 μ L 的条件下,反应时间对木质素转化率及单酚收率的影响如图 6 及表 3 所示。

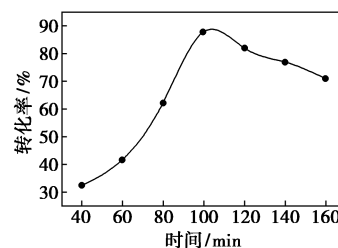


图 6 反应时间对木质素转化率的影响

表 3 反应时间对单酚收率的影响

反应时间/min	40	60	80	100	120	140	160
单酚收率/%	9.78	11.01	12.22	20.08	18.16	16.97	13.15
残渣率/%	67.63	58.42	37.96	12.22	17.95	23.06	29.02

从图 6 及表 3 可以看出,在 100 min 以内,随着反应时间的增加,木质素转化率及酚类物质收率逐渐上升;当反应 100 min 时,转化率及酚类物质收率达到最大;随着反应时间的继续延长,转化率及酚类物质收率开始下降。这是由于随着反应时间的延长,中间体小分子之间发生缩聚反应,形成大分子聚集体,并且富集在木质素表面,阻止了木质素的进一步液化^[12]。

2.3 产物的 GC-MS 分析

液化产物的 GC-MS 分析结果如图 7 所示。

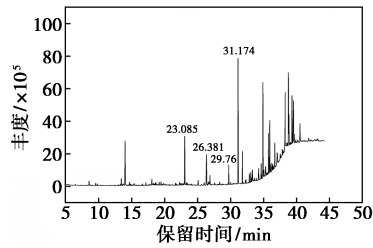


图 7 液化产物的 GC-MS 结果

由图 7 可以看出,保留时间 $RT=23.085$ min 为二甲氧基苯酚, $RT=26.38$ min 为苯酚, $RT=29.76$ min 为 4-乙基苯酚, $RT=31.174$ min 为 2,6-二甲氧基苯酚,这 4 种是主要的酚类产物。此外,产物中还包含苯乙酮、苯甲酸、4-乙基-2-甲氧基苯酚、5-羟甲基糠醛等小分子。产物详细信息如表 4 所示。

表 4 降解产物的 GC-MS 分析结果

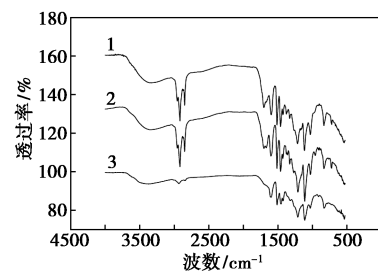
序号	保留时间/s	名称	分子式
1	8.582	环戊酮	C_5H_8O
2	13.478	1,2-丙二醇	$C_3H_8O_2$
3	14.047	3-糠醛	$C_5H_4O_2$
4	18.112	邻苯二酚	$C_6H_6O_2$
5	23.085	2-甲氧基苯酚	$C_7H_8O_2$
6	25.127	苯乙酮	C_8H_6O
7	26.38	苯酚	C_6H_6O
8	26.911	4-乙基-2-甲氧基苯酚	$C_9H_{12}O_2$
9	29.76	4-乙基苯酚	$C_8H_{10}O$
10	31.174	2,6-二甲氧基苯酚	$C_8H_{10}O_3$
11	31.83	2,4-双(1,1-二甲乙基)-苯酚	$C_{14}H_{22}O$
12	32.893	4-甲基-苯甲醛	C_8H_8O
13	33.106	1,2,3-三甲氧基-5-甲基-苯	$C_{10}H_{14}O_3$
14	33.293	4(1H)吡啶酮	C_5H_5NO
15	33.352	苯甲酸	$C_7H_6O_2$
16	33.659	4-异丙基苯酚	$C_9H_{10}O$
17	34.253	5-羟甲基呋喃	$C_6H_6O_3$
18	34.311	3-甲氧基-1,2-邻苯二酚	$C_7H_8O_3$
19	34.672	2-羟基-4,5-二甲基苯甲酰甲酸	$C_{10}H_{10}O_4$
20	34.891	苯甲醛	C_7H_4O
21	34.946	4-羟基-2-甲氧基苯甲醛	$C_8H_8O_3$
22	35.095	1,2-二甲氧基苯	$C_{16}H_{18}O_4$
23	35.352	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	$C_{10}H_{14}O_2$
24	35.779	3-羟基-4-甲氧基苯乙酮	$C_9H_{10}O_3$
25	35.975	3-甲氧基-4-羟基-苯丙酮	$C_{10}H_{12}O_3$

26	36.089	5-乙酰基(2,4,6(1H,3H,5H)- 嘧啶三酮	$C_6H_6N_2O_4$
27	36.284	十四酸	$C_{14}H_{28}O_2$
28	36.746	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5) 癸烯二酮	$C_{17}H_{24}O_3$
29	37.103	顺式-9-十八碳烯酰胺	$C_{18}H_{35}NO$
30	37.568	2-丙基苯酚	$C_9H_{12}O$
31	37.879	高香草醇	$C_9H_{12}O_3$
32	38.255	4-丁基苯酚	$C_{10}H_{14}O$
33	38.307	十六酸	$C_{16}H_{32}O_2$
34	38.806	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛	$C_9H_{10}O_4$
35	38.88	3-羟基苯甲醛	$C_7H_6O_2$
36	39.353	4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙酮	$C_{10}H_{12}O_4$
37	39.531	4-羟基苯乙酮	$C_8H_8O_2$
38	39.571	去甲绵马酚	$C_{11}H_{14}O_4$
39	39.694	对苯二酚	$C_6H_6O_2$
40	40.556	十八酸	$C_{18}H_{36}O_2$

由表 4 可以看出,将木质素的降解产物分为酚类、酮类、醛类、酸类以及其他小分子有机物或缩合产物,产物中的酚类除了 4 种主要的酚外,还包含有邻苯二酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、4-异丙基苯酚、2,4-双(1,1-二甲乙基)-苯酚、4-丁基苯酚等。

2.4 木质素、液化产物及固体残渣的红外分析

木质素、液化产物及残渣的红外谱图如图 8 所示。



1—木质素;2—液化产物;3—液化残渣

图 8 木质素、液化产物及残渣的红外分析

由图 8 可以看出,与木质素相比,残渣中 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 芳香环上的 O—H 伸缩振动峰明显减弱,说明经过降解后羟基结构减少; $3050\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 处甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动峰减弱,说明在降解过程中存在甲基或亚甲基的脱离; $1750\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=O 共振吸收峰消失,说明降解过程中发生了脱羧基反应; $1300\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 处 C—O 伸缩振动峰减弱,说明降解过程中发生了醚键的断裂;产物

中, 1 215、1 105 cm^{-1} 和 953 cm^{-1} 处的 C—O 和 C—O—C 振动吸收峰明显增强, 表明愈创木酚和紫丁香醇的存在^[13]。红外分析结果也印证 GC-MS 降解产物的分析。

2.5 木质素及固体残渣的 SEM 分析

木质素及残渣的 SEM 图如图 9 所示。

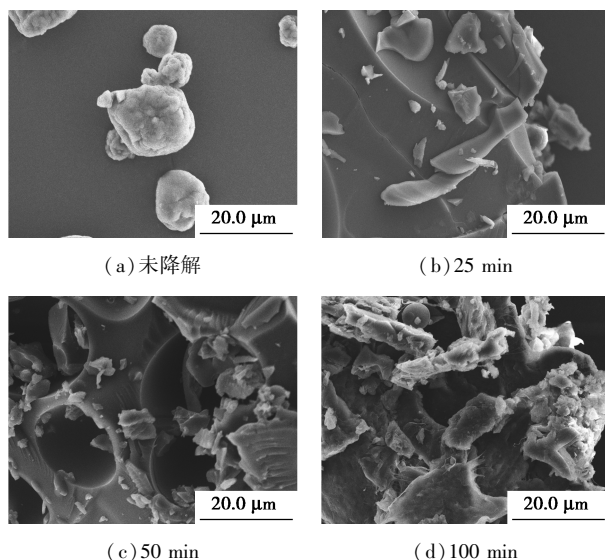


图 9 木质素及残渣的 SEM

从图 9(a) 中可以看出, 木质素呈块状, 表面光滑; 由图 9(b) 可以看出, 反应 25 min 后, 木质素表面开始变得粗糙, 并且有少量碎渣附着在表面; 由图 9(c) 可以看出, 当反应时间延长至 50 min 时, 表面附着的碎渣增多, 木质素内部结构遭到破坏, 出现很多孔洞; 由图 9(d) 可以看出, 随着反应时间延长至 100 min, 木质素结构变得杂乱无章, 表面碎片成堆出现, 内部结构也遭到严重破坏。随着反应时间的延长, 中间产物之间的缩合反应开始逐渐加剧, 大分子的缩合产物附着在木质素表面, 阻止了木质素的进一步降解, 这也正是随时间的延长木质素降解率降低的原因。

3 结论

以造纸黑液中提取的木质素为研究对象, 考察以离子液体-水为共溶剂, 磷钼酸铯为催化剂时木质素的降解情况。研究表明, 适量水的加入有助于实现木质素的高效降解。在温度为 180℃、催化剂质量分数为 6%、离子液体质量为 150 mg、水的用量为 20 μL 、反应时间为 100 min 时, 木质素的降解效果最佳。降解产物中的酚类物质主要包括二甲

氧基苯酚、苯酚、4-乙基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚。红外分析结果表明, 木质素降解过程中发生了醚键的断裂。

参考文献

- [1] Wang Pan, Yu Hongbing, Zhan Sihui, *et al.* Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4179-4183.
- [2] Jia S, Cox B J, Guo X, *et al.* Cleaving the β -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-H-3-methylimidazolium chloride: An optional strategy for the degradation of lignin [J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3(9): 1078-1084.
- [3] Jia S Y, Cox B J, Guo X W, *et al.* Hydrolytic cleavage of beta-O-4 ether bonds of lignin model compounds in an ionic liquid with metal chlorides [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 849-855.
- [4] Cox B J, Jia S, Zhang Z C, *et al.* Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids; Hammett acidity and anion effects [J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(4): 426-431.
- [5] 张应龙, 张海波, 杨海莹, 等. 温和条件下离子液体对木质素降解机制研究 [J]. *化工新型材料*, 2014, 42(6): 186-189.
- [6] Sun Yongchang, Xu Jikun, Xu Feng, *et al.* Dissolution, regeneration and characterisation of formic acid and Alcell lignin in ionic liquid-based systems [J]. *RSC Adv (The Royal Society of Chemistry)*, 2014, 4(6): 2743-2755.
- [7] 王宇红, 王越愨, 李俊. 钒改性对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂结构与催化性能的影响 [J]. *催化学报*, 2008, 29(8): 758-764.
- [8] 耿辉, 王海丽, 高洪霞, 等. 二氧化硅负载磷钼酸铯催化苯液相硝化反应的研究 [J]. *化学研究与应用*, 2013, 25(4): 446-450.
- [9] 王硕. 磷钼酸及其盐催化甲基丙烯酸选择性氧化的研究 [D]. 开封: 河南大学, 2016.
- [10] Adjaye J D, Bakhshi N N. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways [J]. *Biomass Bioenergy*, 1995, 8(3): 131-149.
- [11] 张羽. 木质素水解选择性制备单酚类化合物的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [12] Takeo Kotake, Haruo Kawamoto, Shiro Saka. Pyrolysis reactions of coniferyl alcohol as a model of the primary structure formed during lignin pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 573-584.
- [13] Toledano A, García A, Mondragon I, *et al.* Lignin separation and fractionation by ultrafiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71: 38-43. ■