

木质素解聚转化及其在高分子材料中的应用

陈彦广^{1,2} 薛 峰^{1,2} 韩洪晶^{1,2} 李金鑫^{1,2} 王海英^{1,2} 张志秋^{1,2}

(1.东北石油大学化学化工学院,大庆 163318;2.黑龙江省石油与天然气重点实验室,大庆 163318)

摘 要 木质素是自然界中除纤维素外第二大生物质资源,由于其高分子结构中含有丰富的芳环结构及活性含氧基团(如酚羟基等),因此通过解聚生产化工原料和化学品可以部分替代化石能源,有利于缓解能源危机。由于木质素总体利用率较低,如何通过化学方法将其转化为高附加值的化学品是实现木质素高价值化和资源化利用的重要途径之一。综述了木质素解聚转化方法,阐述了催化剂设计,归纳了木质素制备高分子材料的应用优势,提出了木质素磺酸盐通过水滑石催化解聚制取小分子化合物,并以其为原料制备绿色粘合剂的新工艺,并对木质素解聚转化利用的发展方向进行了展望,为木质素高价值化和资源化利用提供了理论基础。

关键词 木质素,解聚,高分子材料,水滑石

Depolymerization of lignin and its' application in polymer material

Chen Yanguang^{1,2} Xue Feng^{1,2} Han Hongjing^{1,2} Li Jinxin^{1,2}
Wang Haiying^{1,2} Zhang Zhiqiu^{1,2}

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering,Northeast Petroleum University,
Daqing 163318;2.Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology,
Northeast Petroleum University, Daqing 163318)

Abstract Other than cellulose, lignin was the second largest biomass resource in nature. Due to the abundant aromatic units and active group (such as phenolic hydroxyl, etc.) in its' polymer structure, the depolymerization of lignin can partially substituted the fossil resources, which is beneficial to alleviate the energy crisis. At present, the overall utilization of lignin is still low. It was one of the important ways to achieve the high value and resource utilization of lignin by converting it into high value-added chemicals via chemical methods. The utilization of lignin through depolymerization was reviewed, the catalyst design was discussed. Moreover, the advantages of preparation of macromolecule materials by lignin were summarized. On the basis of characteristics of lignin conversion, a new process was proposed for the preparation of green binder by using small molecular compounds prepared from lignin sulfonate by depolymerization using hydrotalcite as catalyst via hydrolysis method. The development direction of depolymerization-conversion utilization technology was forecasted, which would provide a theoretical basis for the high value and the utilization of lignin resources.

Key words lignin, depolymerization, polymer material, hydrotalcite

木质素、纤维素和半纤维素是木质素纤维素物质的三大重要组成成分,经过生物炼制处理后可以制备高附加值化学品^[1]。纤维素和半纤维素在制备生物乙醇、造纸方面已得到广泛应用,但富含芳环结构的木质素却未得到有效合理利用,造纸工业产生大量的木质素,大部分被直接烧掉,浪费资源的同时也污染了环境。木质素是以愈创木基、紫丁香基

和对羟基苯基等苯丙烷为结构单元,通过 C—C 键和醚键连接而成的无定形高聚物,因此对其解聚可制取芳香基小分子化合物^[2]。

生物法和化学转化法是研究较多的解聚方法^[3],生物法是利用微生物酶催化解聚木质素,化学法是以催化剂活化断裂聚合单体之间的化学键,相对于生物法,化学法具有反应周期短、对环境要求相

基金项目:国家自然科学基金(51674089);黑龙江省杰出青年科学基金项目(JC2018002);黑龙江省博士后科研启动基金(LBH-Q16037);东北石油大学研究生创新项目(YJSCX2017-014NEPU)

作者简介:陈彦广(1979-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事废弃物资源化利用与能源化工方面的研究。

对较低等优点,工业化潜力大。由于其芳环结构侧链含有丰富的含氧基团(如羟基),木质素可以部分替代石油基原料制备粘合剂、泡沫和薄膜等木质素基高分子材料,实现木质素的高值化利用^[4]。这些改性高分子材料具有经济环保、毒性小等优点。随着化石能源的减少和人们对环保型材料需求的增大,木质素基高分子材料将有巨大的市场。

1 木质素的解聚转化利用

化学法解聚木质素研究最为广泛,化学法中研究较多的有催化热裂解、加氢裂解和水解法等。

1.1 催化热裂解法

热裂解技术是指采用热能在无氧或者缺氧的环境下断裂大分子木质素的化学键,具有产率高、操作简单等优点。

采用可调控的催化剂专一性裂解木质素化学键制取目标产物一直是研究热点,优化催化剂孔道结构、调控催化剂粒径尺寸以增大比表面积、调节催化剂活性组分的分布是设计高效催化剂常用的调控手段。Ma 等^[5]通过调控分子筛的酸度和孔径尺寸等手段优化催化剂,并用其来催化热裂解碱木质素,提高了目标产物的选择性和产率。研发可调控的催化剂对提高解聚转化效率,选择性制取目标化学品极其重要。除分子筛之外,由于具有良好的氧离子(O^{2-})和电子传递性能,钙钛矿催化剂能高效促进能源催化转化^[6]。本课题组曾报道了一种以钙钛矿催化裂解甘蔗渣木质素制取酚类化合物的新方法,液体收率可达 30%,其中酚类化合物的选择性高达 80%以上^[7]。

1.2 催化加氢法

木质素的加氢解聚是指在氢气、醇类和酸等氢源的还原性作用下断裂醚键。此法具有能耗低、产物的选择性好等优点。

贵金属具有优异的催化加氢能力,一般将贵金属负载到多孔载体上制备负载型催化剂以提高其分散度。Wild 等^[8]以活性炭负载金属钌(Ru)催化氢解木质素,产物以环烷烃、环己醇化合物为主。由于活性炭载体具有较高的比表面积,增大了 Ru 的分散度,提高了催化效率,但是活性炭载体本身不具有酸碱活性位,因此不能对氢解反应起促进作用。选择与活性组分具有协同作用的载体,设计多功能负载型催化材料是一个行之有效的办法,将贵金属负载在固体酸碱载体上有效利用了载体的酸碱活性

位,促进了解聚反应的进行。Zakzeski 等^[9]采用氧化铝(Al_2O_3)负载贵金属铂(Pt)在乙醇/水溶液中催化解聚木质素,研究表明这种具有酸性位的协同催化剂可以催化制取愈创木酚型化合物。

相对贵金属,过渡金属价格低廉且同样具备优异的氢解性能。掺杂过渡金属铜(Cu)的多孔金属氧化物由于同时具备碱活性位,因此对氢解木质素具有促进作用。Huang 等^[10]以水滑石前驱体焙烧制备铜-镁-铝金属氧化物($CuMgAlO_x$)催化剂,在超临界乙醇中催化解聚木质素,产物大多为芳香族化合物,单体收率高达 23%,且没有焦炭产生。

1.3 水解法

水解法一般是指酸碱在水热条件下催化水解木质素。此法具有能耗及结焦率低等优点。

液态酸甲酸能够高效水解断裂木质素醚键,生成单酚类化合物,且解聚过程中产生的氢气能有效抑制重聚反应^[11]。液体酸不易与产物分离回收利用,而且会腐蚀装置,因此采用固体酸可以解决这一问题。固体酸解聚研究主要集中在分子筛催化剂。分子筛具有酸中心且孔道丰富,比表面积较大,因而催化效率高。Singh 等^[12]以分子筛(HZMS-5)和镍(Ni)掺杂的分子筛催化解聚木质素,在 220℃ 条件下酚类化合物的产率高达 15.4%,且催化剂可重复使用。

与酸一样,碱水解木质素同样具有优异的效果。Thring^[13]以不同浓度的氢氧化钠(NaOH)解聚木质素,可获得 7%~30% 液态产物,最优条件下可获得 4.4% 酚类产物。均相碱催化虽然效率高,但产物与催化剂难以分离,固体碱与均相碱一样可以提供碱性位,且催化剂可分离重复使用。Long^[14]以固体碱氧化镁(MgO)为催化剂在四氢呋喃(THF)溶剂中解聚转化木质素,该催化剂对酚类的选择性较好,最佳条件下单酚类化合物收率高达 13.2%,且催化剂与液体产物易于分离。

2 木质素制备高分子材料

由于高分子结构侧链含有大量羟基等活性基团,木质素可以部分替代酚、多元醇制备泡沫、粘合剂和薄膜等高分子材料。此类木质素基高分子材料不仅能有效缓解化石能源短缺压力,而且具有环境友好的特点。

2.1 木质素制备泡沫

酚醛泡沫是一种自阻燃性较好的保温材料,传

统酚醛泡沫的制备严重依赖酚类与醛类等石油基原料,而且酚醛泡沫释放出的甲醛会严重污染空气。木质素由于含有大量酚羟基,因此可以部分替代苯酚制备木质素基酚醛泡沫,泡沫的环保性好,提高了木质素的经济利用价值。

王冠华等^[15]将通过汽爆法处理秸秆得到的木质素提取液部分替代苯酚与甲醛反应制备酚醛泡沫。纯酚醛泡沫为淡黄至浅粉色,由于受到木质素颜色影响,木质素基泡沫为棕色。其次与纯酚醛泡沫一样,木质素基泡沫也有独立、密闭且紧密连接的泡孔结构,这一结构有利于阻止热对流,保温性好。同时,加入木质素并不会显著影响泡沫的阻燃性能及热导率行为。相比木质素直接替代苯酚,解聚后的木质素因其活性基团增多致使其替代苯酚率明显提高,可达50%,相比陈洪章等研制的未改性木质素替代苯酚率提高了20%^[16]。

除了制备酚醛泡沫,木质素还可以替代多元醇制备环保型聚氨酯泡沫。Xue等^[17]报道了一种以碱木质素为原料部分替代聚醚多元醇制备聚氨酯泡沫的新工艺,且在木质素含量为37.19%(wt,质量分数,下同)的泡沫中添加不同量纸浆纤维,制备增强型木质素基聚氨酯泡沫。制得的泡沫的微观形貌、抗压强度、表观密度与木质素和纸浆纤维添加量密切相关。相比石油基聚氨酯泡沫,木质素基泡沫的孔不规则、不均一、孔径增大,因而表观密度减小,且随着木质素和纸浆纤维替代量的增大,泡沫的抗压强度减小。

2.2 木质素制备粘合剂

木质素基粘合剂研究较多的为酚醛粘合剂。酚醛粘合剂由于具有良好的耐热、耐水性及较强的粘结力,在涂料、绝缘材料等领域得到广泛应用,但甲醛的使用导致游离醛含量较高,严重污染环境,因此对其改性迫在眉睫。木质素苯丙烷聚合单体的临空位具有较高的反应活性,可与甲醛反应制备环保型粘合剂,木质素基粘合剂具有原料可再生、可自然降解等优点。

研究初期,科研人员直接以木质素为原料替代苯酚制备酚醛粘合剂^[18],由于反应活性位少替代率较低,改性后的木质素活性基团增多可以解决这一问题。Wang等^[19]以羟甲基化改性后的木质素部分替代苯酚,制备木质素酚醛胶黏剂,最优条件下的替代率高达50%,游离苯酚和甲醛的含量大大降低。此外,解聚后的木质素也可增多活性基团提高替代

率。Cheng等^[20]以水热解聚后的木质素制备酚醛粘合剂,替代率高达75%,且粘合剂具有更好的抗拉强度。

2.3 木质素制备薄膜

随着经济的发展及人们环保意识的增强,环保型薄膜的需求越来越大,但传统的薄膜最大的缺点是难以降解,严重污染环境。聚氨酯薄膜透气、防菌,广泛用于医疗行业,但其热稳定性较差。木质素可以替代聚醚多元醇制备木质素基聚氨酯薄膜,木质素可以充当交联剂,增加了薄膜的交联密度,提高了薄膜的机械性能及热稳定性,且这种环保型薄膜可自然降解。

一般通过调节异氰酸基指数(NCO/OH)来优化薄膜的性能。Xue等^[21]以木质素部分替代多元醇制备了纤维素纳米晶体增强的聚氨酯薄膜,通过改变NCO/OH来控制薄膜的机械性能,研究表明随着NCO含量的增加薄膜的拉伸强度显著提高。在木质素高分子结构中引入柔性高分子链可显著提高木质素的加工性能。黄萍等^[22]以无规聚醚多元醇对木质素改性,在其分子中引入柔性多元醇分子链,并以其为原料制备木质素基薄膜。研究了NCO:OH的质量配合比,以及木质素替代率对薄膜力学性能的影响,研究结果表明,薄膜的综合力学性能在NCO:OH的质量配合比为1.5:1、木质素替代率33%条件下综合力学性能达到最佳。

2.4 木质素解聚制备粘合剂新工艺

基于木质素转化困难,利用率低的特点,本课题组^[7]采用水滑石催化解聚木质素制取小分子化合物,以其为原料制备绿色粘合剂,作为无灰基粘合剂进行防水型煤的制备。实现了木质素高值化利用与煤清洁高效利用一体化,具有良好的经济效益,为木质素资源化利用新途径提供了理论基础和技术支持。

2.5 其他木质素基材料

除了上述木质素基高分子材料,木质素在制备吸附材料^[23]、光电和耐辐射材料^[24]以及纳米材料^[25]等领域也有较多应用。随着化石能源减少,生物质木质素替代化石原料制备木质素基材料将有较好的前景。

3 结论

(1)木质素具有复杂的化学键合方式,因此具备协同作用的催化剂催化效果明显优于单一型催化

剂,研发多功能催化剂是提高解聚转化效率的关键。

(2)以木质素为原料替代石油基原料制备木质素基高分子材料,实现了物质的充分和高价值利用。

(3)以纳米尺度水滑石固体碱催化水解木质素制取小分子化学品,以其为原料合成绿色粘合剂,用于无灰基防水性型煤的制备,实现了木质素高值化利用与煤清洁高效利用一体化,为木质素资源化应用新途径提供了理论基础和技术支持。

参考文献

- [1] Yan K, Liu Y Q, Lu Y R, et al. Catalytic application of layered double hydroxide-derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(8): 1622-1645.
- [2] 路瑶,魏贤勇,宗志敏,等.木质素的结构研究与应用[J]. *化学进展*, 2013, 25(5): 838-858.
- [3] Zakzeski J, Bruijninx P C A, Jongerius A L, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3552-3599.
- [4] Yaghoubi K, Pazouki M, Shojaosadati S A. Variable optimization for biopulping of agricultural residues by ceriporiopsis subvermispora[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4321-4328.
- [5] Ma Z Q, Troussard E, Bokhoven J A V. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis[J]. *Applied Catalysis A (General)*, 2012, 423-424(18): 130-136.
- [6] 陈彦广,张雷,韩洪晶,等.钙钛矿型混合离子电子导体在能源转化中应用的研究进展[J]. *化学通报*, 2015(7): 601-612.
- [7] 陈彦广.核壳催化剂催化氧化木质素制取芳香基含氧化合物的方法:中国,ZL201610043490.2[P]. 2018-03-06.
- [8] Wild P D, Laan R V D, Kloekhorst A, et al. Lignin valorisation for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(3): 461-469.
- [9] Zakzeski J, Jongerius A L, Bruijninx P C, et al. Catalytic lignin valorization process for the production of aromatic chemicals and hydrogen[J]. *Chemsuschem*, 2012, 5(8): 1602-1609.
- [10] Huang X M, Korányi T I, Boot M D, et al. Catalytic depolymerization of lignin in supercritical ethanol[J]. *Chemsuschem*, 2014, 7(8): 2276-2288.
- [11] Liguori L, Barth T. Palladium-nafion SAC-13 catalysed depolymerisation of lignin to phenols in formic acid and water[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2011, 92(2): 477-484.
- [12] Singh S K, Ekhe J D. Towards effective lignin conversion; HZSM-5 catalyzed one-pot solvolytic depolymerisation/hydrodeoxygenation of lignin into value added compounds[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(53): 27971-27978.
- [13] Thring R W. Alkaline degradation of ALCELL® lignin[J]. *Biomass & Bioenergy*, 1994, 7(1/6): 125-130.
- [14] Long J X, Zhang Q, Wang T J, et al. An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 154(1): 10-17.
- [15] 王冠华,陈洪章.秸秆汽爆炼制木质素制备酚醛泡沫材料[J]. *生物工程学报*, 2014, 30(6): 901-910.
- [16] Li B, Wang Y Y, Mahmood N, et al. Preparation of bio-based phenol formaldehyde foams using depolymerized hydrolysis lignin[J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 97: 409-416.
- [17] Xue B L, Wen J L, Sun R C. Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: synthesis and characterization[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(6): 1474-1480.
- [18] Zhuang X W, Li S H, Ma Y F, et al. Preparation and characterization of lignin-phenolic foam[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 236: 1014-1018.
- [19] Wang G H, Chen H Z. Carbohydrate elimination of alkaline-extracted lignin liquor by steam explosion and its methylolation for substitution of phenolic adhesive[J]. *Industrial Crops & Products*, 2014, 53(1): 93-101.
- [20] Cheng S, Yuan Z, Leitch M, et al. Highly efficient de-polymerization of organosolv lignin using a catalytic hydrothermal process and production of phenolic resins/adhesives with the depolymerized lignin as a substitute for phenol at a high substitution ratio[J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 44(4): 315-322.
- [21] Xue B L, Wen J L, Zhu M Q, et al. Lignin-based polyurethane film reinforced with cellulose nanocrystals[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(68): 36089-36096.
- [22] 黄萍,方向晨,白富栋,等.无规聚醚多元醇化学改性木质素薄膜的制备与表征[J]. *功能高分子学报*, 2015, 28(3): 259-264.
- [23] Parajuli D, Inoue K, Ohto K, et al. Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2005, 62(2): 129-139.
- [24] Pucciariello R, Villani V, Bonini C, et al. Physical properties of straw lignin-based polymer blends[J]. *Polymer*, 2004, 45(12): 4159-4169.
- [25] Kadla J F, Kubo S, Venditti R A, et al. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications[J]. *Carbon*, 2002, 40(15): 2913-2920.

收稿日期:2017-10-25

修稿日期:2019-02-22