

木质素超临界溶剂降解反应及其在酚醛树脂合成中的应用*

王明存**

(北京航空航天大学化学与环境学院 北京 100191)

摘 要 天然大分子木质素在超临界乙醇-甲酸介质中可以有效地降解为酚类化合物. 超临界乙醇为木质素提供了理想的反应介质, 甲酸热分解原位产生的氢作为木质素裂解自由基封端剂有效促进了降解向小分子转化; 过渡金属盐可以催化降解反应. 木质素超临界降解机理为自由基反应, 在还原状态下氢可以对木质素自由基封端从而得到小分子化合物. 木质素理想的超临界液化降解条件是乙醇: 甲酸 = 1: 1 (W/W); 木质素浓度 10 wt%; 反应温度 350℃; 时间 4 h. 木质素液化产物为小分子酚类衍生物, 相比于木质素其溶解性和反应活性大幅提高.

关键词 木质素, 降解, 还原, 酚类, 酚醛树脂

木质生物质中纤维素一般约占 40% ~ 50%, 木质素约占 19% ~ 35%, 是生物质的两大主要成分^[1]. 生物质资源既可转化为能源, 也可以经过生物冶炼制备增值化学品. 衍生物化学品种类量大面广, 长远来看, 生物炼油厂可生产许多下游化学品、燃料和其他产品. 据催化剂集团资源公司 (CGR) 分析, 在美国, 利用生物质制取的化学品已占化学品总销售额的 5%, 预计这一比例到 2010 年将提高到 10% ~ 20%^[2,3]. 我国从国家安全战略及可持续发展需要出发, 对以生物质为原料生产化学品 (即生物基化学品) 极为重视, 将其作为重点列入了国家科技攻关和 863 计划. 迄今得到研究的化学品种类繁多^[4,5], 主要包括葡萄糖和蔗糖化学品、淀粉化学品、纤维素化学品、木质素化学品和油脂基化学品.

基于多糖 (纤维素、淀粉和半纤维素) 的转化化学已经建立起来, 业已形成了系统的多糖化学和遍布全球的化工体系^[5,6]. 但基于木质素的生物冶炼研究还刚刚起步, 目前仅局限在将木质素应用为塑料抗氧剂、合成酚醛树脂中苯酚替代组分和油田化学品上^[1,7], 如何利用木质素精炼合成高附加值芳香化学品以及在聚合物合成中替代石化原料, 在转化化学、工艺过程和分离化学等方面研究的都很不充分, 迄今为止并没有建立一套如同纤维素那样的理论基础和工艺方法^[8]. 出现

这种现状的原因在于木质素是高芳香性的无规大分子, 分子结构复杂, 具有较大的化学惰性, 很难进行生物降解, 热或化学降解也难以高产率制备所需要的增值化学品^[9].

木质素作为苯酚替代品在酚醛树脂合成中的应用已经有大量的文献报道^[1], 但存在的主要问题是木质素的溶解性和化学活性很低 (与苯酚相比), 限制了在酚醛树脂中的添加量; 而且含有木质素的酚醛树脂耐热性能有所下降. 如果能将木质素降解为液体酚类化合物, 使其具有与苯酚相近的化学活性和溶解性, 则有望真正作为苯酚替代品应用到酚醛树脂的合成中.

本文研究了在超临界乙醇介质中, 借助甲酸热分解原位产生的氢对木质素进行了有效液化. 考查了反应条件对液化效果的影响, 对液化产物进行了结构表征. 将木质素液化产物替代部分苯酚, 进行了合成热固性酚醛树脂的研究.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

松木木质素, 实验室自制. 将松木木粉在烧碱溶液中煮沸 (20 g 木粉/100g 碱液, 碱液浓度 20 wt%, 100℃ 8 h); 冷却过滤得到黑液; 用 10 wt% 稀盐酸中和后得到棕色沉淀; 将棕色沉淀过滤、100℃ 干燥 4 h, 即得自制松木木质素, 作为本文反

* 2011-01-05 收稿, 2011-04-20 修稿; 教育部留学回国人员科研启动基金 (基金号 201146005) 资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: mcwang@buaa.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.11001

应原料.

甲酸(HCOOH)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、碳酸钾(K_2CO_3)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸亚铁(FeSO_4)、氯化锌(ZnCl_2)和氯铂酸(H_2PtCl_6 , 8wt% 水溶液)均为分析纯, 购自北京益利精细化学品有限公司. 甲醛水溶液(37 wt%), 分析纯, 购自国药集团北京化学试剂公司.

热失重分析在德国耐驰 STA409c 上进行, 氮气流速 50 mL/min, 加热速率 10 K/min. 分子量及其分布在美国 Waters 公司凝胶渗透色谱仪(Waters1515, RI2414)上进行, 四氢呋喃(THF)流动相 1 mL/min, 聚苯乙烯标准样品作为内标. 分子结构表征在美国 Arian 公司气相色谱-质谱联用仪(Varian 1200 Quadrupole GC/MS (EI), Varian CP-3800 GC)上进行, 气相色谱注射温度 350℃, 气相色谱柱温 300℃, 分子结构确认依据仪器附带的标准谱图库. 热固性酚醛树脂凝胶时间采用平板小刀法在自制热凝胶板上测量.

1.2 实验过程

超临界降解实验在耐压反应器(Parr Instrument, N4740)中进行. 将 1.5 g 松木木质素、10 mL 乙醇和一定量甲酸(在部分实验中用到 2 wt% 的金属盐催化剂)加入反应器, 密封好, 抽真空(-0.09 MPa, 30 min)后充加 2 MPa 氮气; 20 min 内升到反应温度(如 320℃), 保温反应 4 h 后迅速冷却降温. 用乙醇将反应器清洗干净, 产物过滤除去固体残渣, 将滤液在旋转蒸发器上(-0.09 MPa, 60℃)真空脱除溶剂得到液体产物. 部分实验中收集了气体产物并分析了其组成.

1.3 热固性酚醛树脂合成

Resol 型热固性酚醛树脂在带有回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的玻璃三口瓶中进行. 本文选择了 4 种类型酚类用来合成酚醛树脂: 苯酚(相应的酚醛树脂标记为 PF); 木质素和苯酚各占 40% 和 60% (相应的酚醛树脂标记为 LPF40-60); 木质素液化酚和苯酚各占 40% 和 60% (相应的酚醛树脂标记为 DLPF40-60); 木质素液化酚和苯酚各占 60% 和 40% (相应的酚醛树脂标记为 DLPF60-40). 所有酚醛树脂均按照以下方法合成. 将 9.4 g (约 0.1 mol) 酚类加入反应瓶, 搅拌下加入 0.05 g 氢氧化钠并升温至 80℃; 滴加 10.5 g (0.13 mol) 福尔马林, 约 15 min 加完; 继续在 90℃ 反应 4 h; 冷却, 用 10% 盐酸中和; 旋蒸除去大部分水分得到 Resol 酚醛树脂.

2 结果与分析

2.1 木质素超临界降解反应条件

木质素生物催化降解虽然条件缓和、选择性好, 但过程缓慢且不彻底; 因此快速有效的化学降解仍然具有重要意义, 其中高温超临界液化工艺是目前研究的热点^[10-12]. 本文考查了甲酸用量、反应温度和反应时间对木质素液化过程影响, 见图 1. 在 350℃ 超临界乙醇中, 甲酸用量越大, 液体产物收率增大, 同时固体残渣减少, 表明了甲酸高温分解产生的原位氢(实验后收集的气体中主要组分为氢气和二氧化碳)对于木质素降解液化的重要性. 反应温度越高, 液体产物收率有所降低, 而固体残渣量增大, 但高温下液体产物的流动性好, 分子量更低(320℃ 时, 液体产物 $M_n = 350$; 350℃ 时, 液体产物 $M_n = 143$). 反应时间对于木质素液化过程则影响不大.

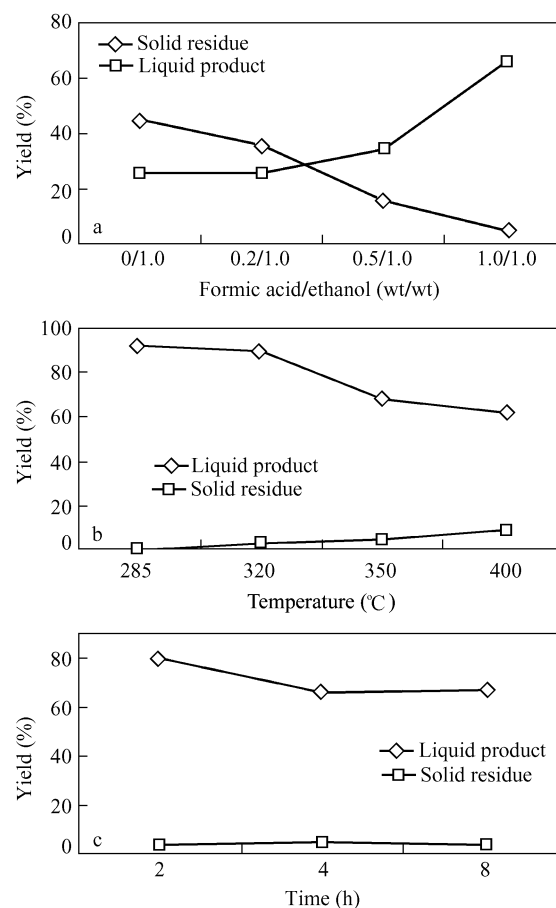


Fig. 1 The yields of lignin liquefied products at different conditions

Reaction conditions: a) 350℃ & 4 h; b) formic acid: ethanol 1:1 & 4 h; c) formic acid: ethanol 1:1 & 350℃

2.2 木质素液化反应的催化剂

木质素大分子可以在很多催化剂作用下液化,但木质素降解为小分子和焦化固体是相互竞争,且同时为催化剂所催化^[13]. 本文采用 TGA 法评价了不同催化剂(基于木质素加入量 1 wt%)对于木质素热降解的影响,结果见表 1. 由表中结果可知过渡金属化合物镍盐、钴盐和铂等对于木质素热降解具有明显的催化作用.

Table 1 TGA results of catalyzed thermal decomposition of lignin

Catalyst used	Initial decomposition temperature (°C)	Inflection temperature (°C)	350°C residue
No catalyst	220	393	81%
Potassium carbonate	230	354	82%
Nickel nitrate	120	333	62%
Cobalt nitrate	130	320	55%
Iron(II) sulfate	190	390	75%
Chloroplatinum acid	140	322	56%

当使用氯铂酸催化剂时,与没有催化剂的情况相比,木质素在超临界乙醇中还原降解的液体产物收率从 66 wt% 提高到 75 wt%,而固体残渣由 8 wt% 降低到接近为 0. 这表明在木质素液化过程中氯铂酸的催化作用,显著提高了液体产物收率和减少了固体残渣量.

2.3 木质素液化产物分析

木质素液化产物在室温下即为低黏度液体,相比之下本文自制木质素原料即使加热到分解也不会软化. 图 2 是木质素液化产物的 GPC 色谱图(乙醇:甲酸 = 1:1, 350°C, 4 h),表明超临界还原裂解显著降低了木质素的分子量(降解液化前 $M_n = 588$, $M_w = 1337$, 多分散性指数(PDI) 2.27;降解后液体产物 $M_n = 143$, $M_w = 247$, PDI = 1.72). 一

般情况下,高温下木质素降解同时会发生缩聚焦化反应导致不溶性固体物增加,原位氢的存在有效抑制了木质素自由基的再结合焦化反应,从而得到大量小分子化合物.

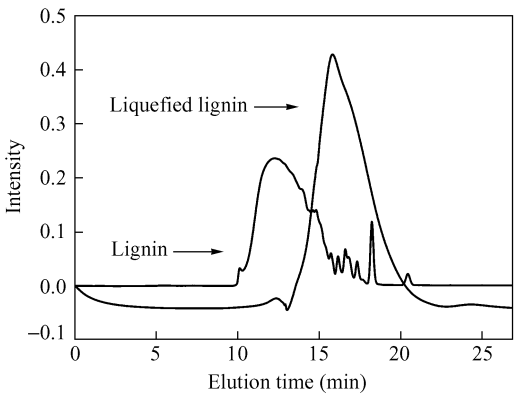


Fig. 2 GPC spectra of lignin liquefied products showing the molecular weights

图 3 给出了木质素液化产物的 GC-MS 谱图,定性表征了木质素液化产物的分子组成;更详细结果见表 2. GC-MS 结果表明液化产物主要由取代酚类组成,这些取代酚类准确反应了木质素的大分子结构特点. 反应温度越高,取代酚种类越多,取代基趋向简单. 这也表明降解过程中发生了酚环上取代基的自由基脱除,和取代基自由基与酚环的二次结合.

木质素大分子在超临界乙醇中的降解机理是高温下的自由基裂解反应,原位产生的氢可以对自由基进行封端,从而避免大分子自由基之间的偶联,得到小分子化合物^[11,12]. 本文综合前述实验结果,提出木质素在超临界乙醇介质中还原热降解反应的机理,如图 4 所示.

以上结果表明在超临界乙醇-甲酸介质中木质素可以有效降解为取代酚类化合物,是木质素

Table 2 GC-MS results of lignin liquefied products

Liquefaction conditions	Compounds found
400°C	4-Methylphenol; 4-ethylphenol; 2-methoxyphenol; 2-methyl-4-ethylphenol; 4-propylphenol; 2-ethyl-4-propylphenol; 2-methoxy-4-ethylphenol; 1-isopropyl-2-methoxy-4-methylbenzene
350°C	4-Methylphenol; 4-ethylphenol; 2-methoxyphenol; 2-methoxy-4-propylphenol; 2-methoxy-4-methylphenol; 4-ethylguaiaicol; 2,6-dimethoxyphenol; 2,6-dimethoxy-4-(2-propyl)phenol
320°C	2-Methoxyphenol; 2-methoxy-4-methylphenol; 2,6-dimethoxyphenol; 4-ethylguaiaicol; 1-(2,3,4-trihydroxyphenyl)ethanone
350°C, platinum	4-Methylphenol; 4-ethylphenol; 2-methoxyphenol; 2-methyl-4-ethylphenol; 4-propylphenol; 2-ethyl-4-propylphenol; 2-methoxy-4-ethylphenol; 4-ethylguaiaicol; 2,6-dimethoxyphenol; 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)ethanone

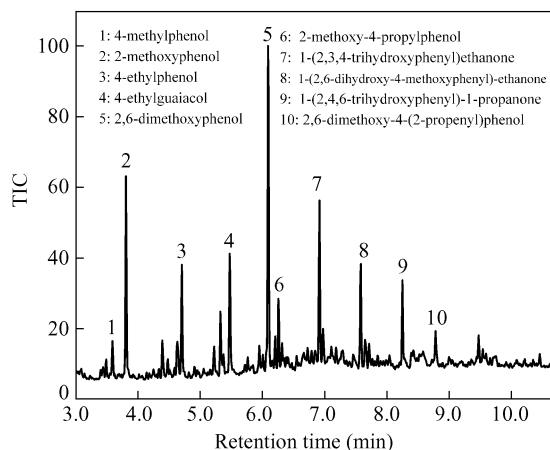


Fig. 3 GC-MS spectrum of lignin liquefied products showing the chemical components (in ethanol-formic acid 1:1, 350°C, 4 h)

高值化利用的新途径。

2.4 木质素液化产物在酚醛树脂合成中的应用

木质素液化产物在室温下为低黏度液体,在丙酮、乙醇等溶剂中溶解性良好;相比之下木质素则为没有熔点的固体,溶解性也不高。木质素液化物主要是单取代或双取代的酚衍生物,化学活性比木质素更大。因此木质素液化物更容易作为替代苯酚应用到酚醛树脂的合成中。

未液化黑液木质素几乎很难参与 resol 酚醛树脂的合成反应,在合成 LPF40-60 时无法得到均相液态树脂,树脂在丙酮中有 25% 左右的不溶物。而木质素液化后,在合成 DLPF40-60 (木质素液化酚和苯酚各占 40% 和 60%) 和 DLPF60-40 (木质素和苯酚各占 60% 和 40%) 时,均得到了

均相黏稠的液态树脂,在丙酮中完全溶解。与纯苯酚甲酚树脂相比,添加了木质素液化酚的树脂颜色更深、黏度更大。

热固性酚醛树脂在 120°C 的凝胶时间分别是 PF, 30 min; DLPF40-60, 38 min; DLPF60-40, 46 min。固化后均得到棕黑色脆性固体。这表明木质素液化酚类的聚合活性仍然比苯酚要低,在酚醛树脂合成中,木质素液化产物对于苯酚的替代率要控制在合适的水平^[14]。

表 3 比较了各种酚醛树脂(纯酚醛树脂和木质素酚醛树脂)的耐热性指标(进行热重分析前,试样在 180°C 固化 4 h)。从表中可以表明木质素液化产物在酚醛树脂中的应用降低了其耐热性,但在不超过 40% 的情况下下降幅度不大;特别是与未液化木质素相比,在同等加入量情况下保持了更高的耐热性。要想实现木质素酚类对于苯酚的全替代,必须去除木质素酚类的取代基,将木质素酚类的官能度和反应活性提高到和苯酚一样。

Table 3 Thermal properties of the cured phenolic resins by TGA results

Resins	Initial decomposition temperature (°C)	700°C residue
Phenol-formaldehyde	350	68%
Lignin-phenol-formaldehyde (LPF40-60)	325	60%
LigninLiquid-phenol-formaldehyde (DLPF40-60)	345	66%
LigninLiquid-phenol-formaldehyde (DLPF60-40)	330	64%

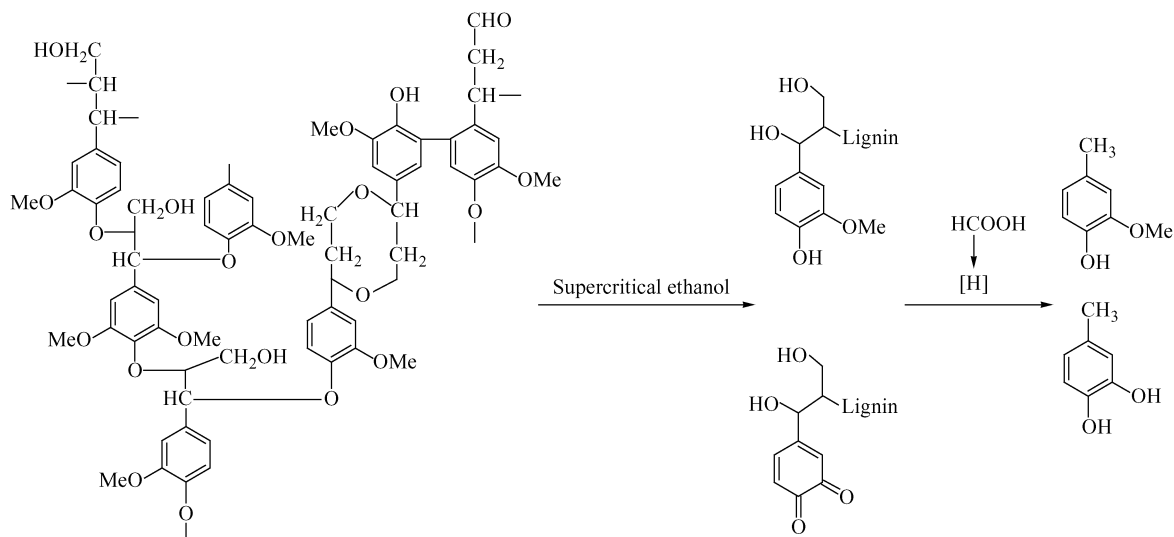


Fig. 4 The possible mechanism for lignin reductive degradation in supercritical ethanol

3 结论

在超临界乙醇-甲酸介质中,木质素降解为小分子酚类化合物.反应介质中甲酸用量增大有利于提高液化产物收率;随着反应温度增高液化产率有所降低,但分子量减小.木质素降解反应受过

渡金属盐催化.木质素超临界降解机理为自由基反应,甲酸高温分解原位产生的氢对木质素自由基封端从而得到小分子化合物.木质素液化产物为小分子酚类衍生物,与木质素相比其溶剂溶解性和反应活性提高,可以作为苯酚替代物合成的酚醛树脂,替代率可以达到 60% 以上.

REFERENCES

- 1 Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater A V. *Renew Sust Energ Rev*, 2008, 12: 2092 ~ 2116
- 2 Holladay J E, Bozell J J, White J F, Johnson D. US report, PNNL-16983. 2007-10
- 3 Werpy T, Peterson G. US report, PNNL-14808. 2004-08
- 4 Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7164 ~ 7183
- 5 Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, Britovsek G, Cairney J, Eckert C A, Frederick W J Jr, Hallett J P, Leak D J, Liotta C L, Mielenz J R, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T. *Science*, 2006, 311: 484 ~ 489
- 6 Corma A, Iborra S, Velty A. *Chem Rev*, 2007, 107: 2411 ~ 2502
- 7 Gandini A, Belgacem N M. *Polym Int*, 1998, 47: 267 ~ 276
- 8 Steward D. *Ind Crops Products*, 2008, 27: 202 ~ 207
- 9 Bonini C. *Ind Crops Products*, 2004, 20: 243 ~ 259
- 10 Yamazaki J, Minami E, Saka S. *J Wood Sci*, 2006, 52: 527 ~ 532
- 11 Kleinert M, Barth T. *Energy Fuels*, 2008, 22: 1371 ~ 1379
- 12 Kleinert M, Barth T. *Chem Eng Technol*, 2008, 31: 736 ~ 745
- 13 Karagoz S, Bhaskar T, Muto A, Sakata Y. *Fuel*, 2004, 83: 2293 ~ 2299
- 14 Wang M, Xu C, Leitch M. *Eur Polym J*, 2009, 45: 3380 ~ 3388

REDUCTIVE DEGRADATION OF LIGNIN IN SUPERCRITICAL SOLVENT AND APPLICATION IN PHENOLIC RESIN SYNTHESIS

WANG Mingcun

(School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract The lignin was readily decomposed into phenol compounds *via* reductive liquefaction in supercritical ethanol media (formic acid decomposed into hydrogen at reaction temperatures), opening a promising opportunity to lignin-derived value-added aromatic compounds for highly possible application in phenol-formaldehyde resin production. The supercritical ethanol was the ideal reaction medium for lignin degradation, and the *in situ* generated hydrogen exactly promoted the decomposition reactions to smaller molecules *via* encapping the lignin radicals to terminate the further coupling and condensation. The liquefaction mechanism was radical thermal degradation. Some transition metal salts could catalyze the above lignin thermal decomposition, including nickel nitrate, cobalt nitrate and chloroplatinum acid. The yield of the lignin-degraded liquid increased with the increase of formic acid used in the ethanol solvent, while slightly decreased when the reaction temperature increased. The molecular weight of the lignin-derived liquid highly decreased with increase of the reaction temperature, *e. g.* at 350°C the number average molecular weight was 143 while for the original lignin feedstock it was 588. The optimum reaction conditions are found to be ethanol-formic acid weight ratio at 1:1; lignin load at 10 wt%; reaction temperature at 350°C for 4 h. The lignin-derived phenols were characterized by GC-MS technique, and the liquefied product was mainly phenol derivatives with simple structures. Compared with the lignin, the bio-phenols possessed highly improved solubility and reactivity in phenol-formaldehyde synthesis. As the ideal replacement of industrial phenol, lignin-degraded bio-phenol was utilized readily in resol type phenolic resin production with a replacement higher than 50 wt%. The thermal stability was slightly decreased with the increased amount of lignin-derived biophenol in the phenolic resin formula. The results showed the effective reductive degradation of lignin in supercritical ethanol would have a promising outlook in value-added phenol compounds and biomass-based renewable phenol-formaldehyde resins.

Keywords Lignin, Decomposition, Reductive, Phenols, Phenolic resin