

Study on Degradation of Lignin in Ionic Liquid

Liyuan Xue, Jun Zhu, Man Jiang[#], Zuowan Zhou

Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science & Engineering,
Southwest
#Email: jiangman1021@163.com

Abstract

Lignin is proved to be the highest energy component, as well as natural aromatic polymer consisting of phenol units. Degraded lignin efficiently and environmentally friendly provides an important way to improve its utilization efficiency. Two kinds ionic liquids were adopted (BnMIMCl and BnMIMTFA) as the mediums for the lignin degradation, and the effects of temperature and time on the reaction were investigated. The highest liquefaction efficiency of 77.27% was obtained under the optimized conditions. It was found out through GC-MS analysis that the main components of the low molecular products were phenols in the extracted liquor from the degraded liquid by ethyl acetate. The study provides a favorable approach to efficient utilization of lignin through degradation of liquefied.

Keywords: Lignin; Ionic Liquid; Degradation; Liquefaction Ratio; Low Molecular Phenols

木质素在离子液体中的降解研究*

薛丽媛, 朱骏, 姜曼, 周祚万

西南交通大学 材料科学与工程学院 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031

摘要: 木质素是生物质各组分中蕴藏能量最高的成分,也是其中唯一含有苯环结构的组分,因此高效无污染地降解木质素,是提高其资源利用率的一种重要途径。本文研究了木质素在1-甲基-3-苄基咪唑氯盐(BnMIMCl)和1-甲基-3-苄基咪唑三氟乙酸盐(BnMIMTFA)两种离子液体中的降解,并研究了温度,反应时间对降解效果的影响,最高液化率可达77.27%。通过对液化产物乙酸乙酯萃取物进行GC-MS分析,发现主要为小分子酚物质。本研究为木质素降解液化以达到高效利用的目的提供了良好途径。

关键词: 木质素; 离子液体; 降解; 液化率; 小分子酚

引言

木质素广泛存在于植物细胞中,是自然界中仅次于纤维素的第二丰富的天然高分子。木质素的对-羟基苯基、愈创木基和紫丁香基三种结构单体以C-C键和C-O键等形式连接,形成具有三维空间网络结构的复杂高分子聚合物^[1-2]。木质素结构主体间的连接方式包括 β -O-4、 α -O-4、 β -5、 α -O- γ 、 β - β 、4-O-5、5-5和 β -1,其中 β -O-4是最主要的连接方式,同时 β -O-4键也是最容易断裂的键^[3-5]。随着矿物资源的日益枯竭和人们对环境的关注,蕴藏最高能量、也是生物质中唯一含有苯环结构的木质素组分受到了高度重视,它可以通过降解、改性或者化学修饰来获得高附加值利用,例如转化为生物质油和化学品等^[6-7],是一种可再生的生物资源。因此,高效无污染地降解木质素,是提高其资源利用率的一种重要途径。

离子液体是指在低于100℃时呈液体状态,由带正电的离子和带负电的离子所组成的熔盐。它具有几乎无蒸气压,不挥发、不易燃烧和爆炸等特点^[8-9],几乎符合绿色溶剂的全部要求。尤其是其熔点低,通

*基金资助: 受国家自然科学基金(51303151)和四川省科技项目(2011GZX0052)支持资助。

常在室温下即呈液态，可溶解各类无机及有机化合物。更重要的是它的极性、亲水、憎水性等可以通过选择阴阳离子而加以调整，因此可根据需要设计合成出不同的离子液体^[10-11]。

作为一种绿色溶剂，离子液体不但用作溶剂还可以是催化剂，是生物质处理的良好溶剂^[12-14]。研究表明，一些离子液体可以完全溶解生物质，目前研究较多的溶解木质素的离子液体是咪唑盐类离子液体^[15-16]，如咪唑环上带有甲基、乙基、丁基、苄基和己基等基团的咪唑阳离子与氯离子、溴离子、醋酸根离子、三氟化硼等阴离子结合组成的咪唑盐类^[17-19]。如 Blair 等人^[20]使用 HMIMBr、HMIMHSO₄、HMIMCl、HMIMBF₄、BMIMHSO₄ 五种离子液体对木质素模型化合物进行降解。发现酸性环境是木质素在离子液体中降解的条件，愈创木酚的形成源于 β -O-4 键的断裂，中间产物受阴离子种类的影响，降解效果也受其影响极大。另外 Blair 等人^[21]在酸性离子液体 HMIMCl 中对木质素进行降解，研究发现当反应体系处于干燥无水状态时，反应受到抑制，这是由于 β -O-4 醚键发生断裂的起始步骤是水中质子进攻醚键而失去小分子水，因此阻碍了反应的发生。另外在研究从黑液中提取木质素时，还有学者^[22]研究制备了新型离子液体，研究表明在溶解过程中，木质素的溶解性受离子液体的阳离子的影响，随着碳链侧基长度的增加，溶解性有所降低。

本论文主要选择了两种可以溶解木质素的离子液体 1-甲基-3-苄基咪唑氯盐（BnMIMCl）和 1-甲基-3-苄基咪唑三氟乙酸盐（BnMIMTFA）研究木质素在其中的降解液化及获得小分子化合物的结构和效率。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

实验所用 DL 木质素(99.9%) 为购自日本东京化成工业公司的试剂级脱碱木质素。浓盐酸(37%) 购自成都市欣海兴化工试剂厂，N-甲基咪唑、甲苯($\geq 99.5\%$)、苄基氯($\geq 99.5\%$)、三氟乙酸($\geq 99.0\%$)、乙腈($\geq 99.0\%$)、乙醚($\geq 99.5\%$)、乙酸乙酯($\geq 99.5\%$)购自成都市科龙化工试剂厂，氢氧化钠($\geq 96\%$)、乙醇($\geq 99.7\%$)购自成都金山化工试剂有限公司。两种离子液体 BnMIMCl 和 BnMIMTFA 为实验室自制。

1.2 木质素在离子液体中的降解

本文研究了两种不同结构的离子液体对木质素降解的影响以及是否在氮气氛围下反应，不同反应温度，时间，离子液体与木质素不同质量比条件下木质素的降解效果，实验条件见表 1。

表1 木质素在离子液体中降解的实验条件及结果

编号	ILs 类型	N ₂	木质素: ILs (g/g)	温度 (°C)	时间 (h)	回收固体残渣(g)	液化率 (%)
1#	BnMIMCl	-	1:10	120	3	0.257	48.91
2#	BnMIMCl	+	1:10	120	3	0.286	41.87
3#	BnMIMCl	-	1:10	120	8	0.123	75.45
4#	BnMIMCl	-	1:10	120	10	0.167	66.26
5#	BnMIMCl	-	1:10	200	3	0.203	74.13
6#	BnMIMCl	-	1:10	100	3	0.130	59.54
7#	BnMIMCl	-	1:5	120	3	0.223	55.58
8#	BnMIMCl	-	1:3	120	3	0.153	69.88
9#	BnMIMTFA	-	1:10	120	8	0.115	77.27

“-”表示无氮气保护下进行，“+”表示在氮气保护下进行；每次实验均称取 0.5000 g 木质素。

木质素降解反应时，先将离子液体和木质素加入三颈瓶中，油浴加热搅拌 3 h 使木质素充分溶解，冷却至室温，加入少量浓 HCl (1 ml)，室温搅拌 2 h。然后加热至反应所需温度，反应一定时间取出。有氮气保护装置实验的装置在无氮气保护实验的装置的基础上增加了球形冷凝管、三口活塞和氧气袋（装有氮气），其它步骤相同。

反应完成后，将反应液逐滴加入 20 ml 快速搅拌的去离子水中，用布氏漏斗过滤，再用乙酸乙酯洗涤滤渣，然后将所得滤渣干燥过夜，称重，差减法计算木质素液化率。同时将滤液转移到梨形分液漏斗中，以乙酸乙酯萃取小分子降解产物，萃取液以无水硫酸钠干燥后过滤，对滤液进行旋蒸除去溶剂，得到的降解物质

进行 GC-Mass 分析, 以得到小分子降解物的结构及相对含量信息。计算木质素液化率见公式 1。

$$\text{液化率}(\%) = (\text{Wt木质素} - \text{Wt回收固体残留木质素}) / \text{Wt木质素} \times 100 \quad (1)$$

式中 Wt----物质的质量(g)。

1.3 木质素降解后各部分产物的表征与分析

回收固体残渣与液化产物的红外光谱分析采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet-5700, $4000-400\text{cm}^{-1}$), 固体残渣粉末与 KBr 研磨压片制样, 乙酸乙酯萃取后的降解液是粘稠状, 因此采用先做纯 KBr 压片, 然后将待检测的样品涂抹于 KBr 压片上制样。

乙酸乙酯萃取的小分子液化产物进行 GC-MS 分析, 仪器为安捷伦公司的 GCMS-QP2010 Plus 上用 HP5-MS 色谱柱, 柱温为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以氦气作为载气, 进样口温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时以分流模式进样。升温过程为在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 min, 然后以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 25 min, 最后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并在 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 min。

2 结果与讨论

2.1 氮气保护装置对木质素在离子液体中降解的影响

在本课题组前期研究离子液体对生物质选择性溶解过程中发现水分影响大^[23], 因此, 在本研究过程中对照了氮气保护以避免空气中水分影响木质素降解反应。通过对表 1 中 1#、2#的定量分析, 可看出是否有氮气保护装置对木质素降解的影响不大。为了使反应能在更加简便的条件下完成, 在其它反应中不采用氮气保护。

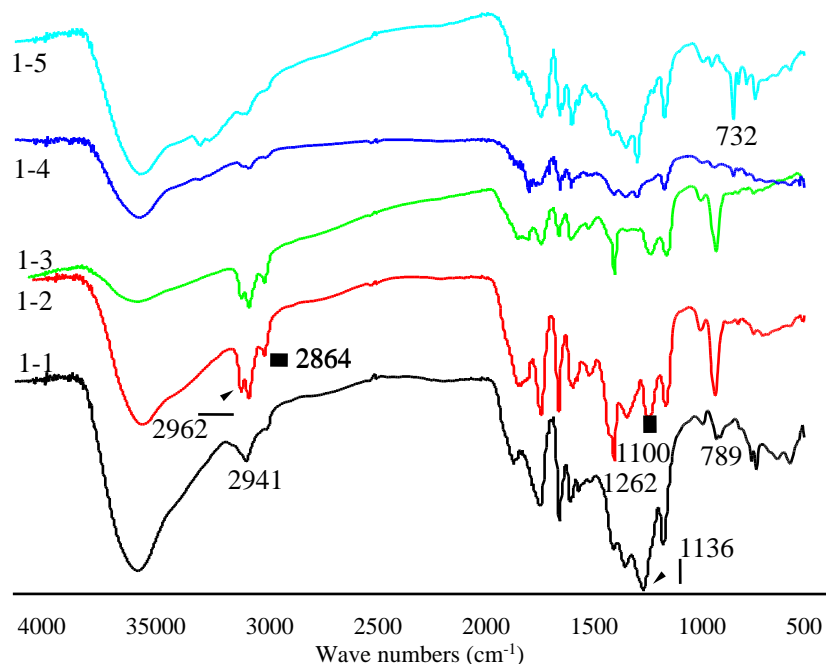


图 1 原料木质素及降解样品的 FTIR 谱:

1-1 代表原料木质素; 1-2 代表无氮气保护装置实验得到的液化产物; 1-3 代表有氮气保护装置实验得到的液化产物; 1-4 代表无氮气保护装置实验回收的固体残渣; 1-5 代表有氮气保护装置实验回收的固体残渣。

图 1 为有无氮气两种情况下的原料木质素及在离子液体中降解的样品的红外光谱图。由图 1 可以看出, 木质素液化产物的结构发生部分改变, 在 3435 cm^{-1} 处明显减弱, 说明其羟基的相对含量减少, 而在 2941 cm^{-1} 处对应 C-H 的伸缩振动峰相对强度增加, 并且位置附近增加了 2 个小峰 (2962 cm^{-1} 和 2864 cm^{-1} 处), 说明有新的 C-H 键生成。而在 1262 cm^{-1} 和 789 cm^{-1} 处峰的明显加强说明其含有更多的 C-O 和 C-H。原来在 1136 cm^{-1} 处峰的偏离, 说明其取代位置的改变。回收的固体残渣与原料木质素的红外光谱相

比,在 3435 cm^{-1} 和 2941 cm^{-1} 处明显减弱,说明其羟基和 C-H 的含量减少。而在代表苯环取代基位置的 600 到 900 cm^{-1} 间的 789 cm^{-1} 振动峰消失并且在 732 cm^{-1} 处增加了振动峰,说明苯环取代基的位置发生了变化。

2.2 反应时间对木质素在离子液体中降解的影响

通过对表 1 中 1#、3#、4#的数据分析,可以看出在反应时间为 3 h、8 h 和 10 h 的条件下,随着时间的增加,回收固体残渣量从 51.09%明显下降到 24.55%,在 8 h、10 h 条件下,回收固体残渣产量随时间的增加而增加,说明木质素液化率并不一直随反应时间延长而增加。

图 2 为不同反应时间下木质素在离子液体中降解的液化产物、回收固体残渣与原料木质素的红外光谱图的对比。由图 2 可以看出,液化产物中在原料木质素红外峰 2941 cm^{-1} 附近增加了 2 个小峰(2973 和 2852 cm^{-1}), 1036 cm^{-1} 处的振动峰变为 2 个小峰(1093 cm^{-1} 和 1062 cm^{-1}), 1262 cm^{-1} 和 789 cm^{-1} 处的振动峰明显增强, 699 cm^{-1} 处增加了一个振动峰。回收固体残渣与原料木质素的红外光谱图基本相同,只是在 726 cm^{-1} 处增加了一个振动峰,前面已详细分析,此处不再赘述。

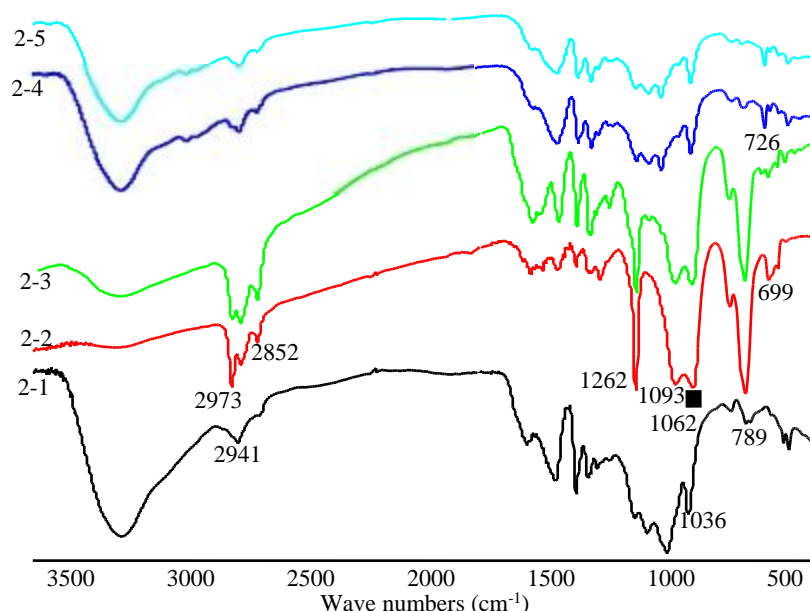


图 2 不同反应时间木质素降解样品的 FTIR 谱:

2-1 代表原料木质素; 2-2 代表反应时间为 3 h 的液化产物; 2-3 代表反应时间为 8 h 的液化产物;
2-4 代表反应时间为 3 h 的回收固体残渣; 2-5 代表反应时间为 8 h 的回收固体残渣。

2.3 温度对木质素在离子液体中降解的影响

通过对表 1 中 1#、5#、6#的分析可以看出,随着温度的上升,回收固体残渣产量先升高后降低,但在现有实验条件下木质素的液化效率最好的反应温度是 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 3 为不同反应温度下木质素在离子液体中降解的液化产物、回收固体残渣与原料木质素的红外光谱图的对比。由图 3 可以看出,液化产物在 2941 cm^{-1} 附近增加了 2 个小峰(2970 cm^{-1} 和 2865 cm^{-1}), 789 cm^{-1} 处的振动峰明显增强,说明芳环取代基位置发生了变化,在 1643 cm^{-1} 和 705 cm^{-1} 处增加了一个振动峰,分别代表芳环的 C=C 骨架振动和其取代基的个数发生了变化。回收固体残渣的红外光谱图只是在 726 cm^{-1} 处增加了一个振动峰,说明芳环上取代基的个数发生了变化。

2.4 离子液体和木质素的质量比对木质素在离子液体中降解的影响

通过对表 1 中 1#、7#、8#的分析可以看出,在离子液体与原料木质素质量比为 3:1 时,残留固体残渣

量最少 (0.153g)，但是在离子液体与原料木质素质量比为 10:1 时反应时间延长到 10 h 固体残渣量又有少

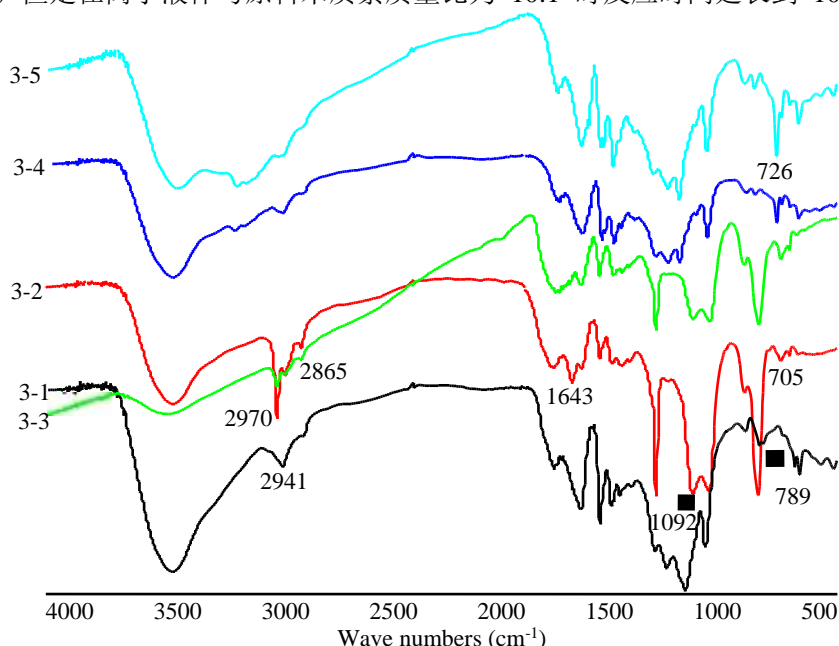


图 3 木质素在不同温度下降解样品的 FTIR 谱：
3-1 代表原料木质素；3-2 代表 100℃ 反应得到的液化产物；3-3 代表 200℃ 反应得到的液化产物；
3-4 代表 100℃反应的回收固体残渣；3-5 代表 200℃反应的回收固体残渣。

量下降 (为 0.115g)，从反应经济性上考虑，我们认为离子液体与原料木质素质量比为 3:1 是更优的条件。根据不同 ILs 与木质素质量比下木质素在离子液体中降解的液化产物、回收固体残渣与原料木质素的红外光谱图的对比看出，液化产物发生结构的部分改变，在 2941cm⁻¹ 附近增加了 2 个小峰 (2970cm⁻¹ 和 2856cm⁻¹)，789cm⁻¹ 处的振动峰明显增强，在 1643cm⁻¹ 和 697cm⁻¹ 处增加了一个振动峰。回收固体残渣与原料木质素的红外光谱图基本相同，只是在 718cm⁻¹ 处增加了一个振动峰，前面已详细分析，此处不再赘述。

2.4 离子液体的种类对木质素在离子液体中降解的影响

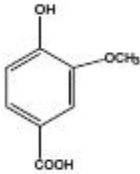
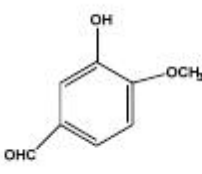
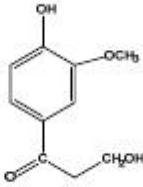
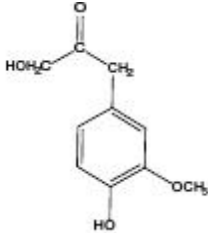
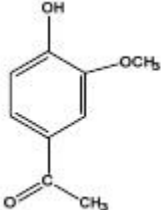
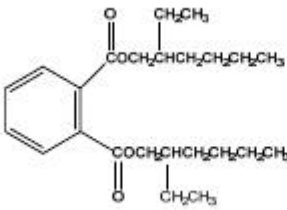
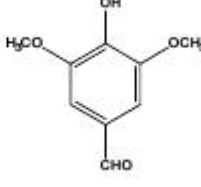
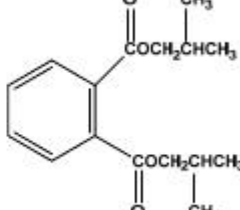
通过对表 1 中 3# (BnMIMCl)、9# (BnMIMTFA) 的分析可以发现在误差允许的范围内，二者的回收固体残渣产率相差不大，两种离子液体的种类对木质素的降解没有明显的影响，在本课题组前期研究结果中证明这两种结构的离子液体对木质素都表现出相似的良好溶解性能^[23]。在离子液体中降解的液化产物、回收固体残渣与原料木质素的红外光谱图的对比可以看出，液化产物在 2941cm⁻¹ 处峰的消失和 3160cm⁻¹ 的弱峰的出现说明其芳环上 C-H 基团的位置发生改变。1777cm⁻¹ 处峰的出现表明存在着 C=O 伸展振动，而 1262cm⁻¹ 和 1212cm⁻¹ 处峰的消失说明 C=O 拉伸和 C-H 面内弯曲振动的消失。718cm⁻¹ 处增加了一个振动峰，说明芳环取代基的个数发生改变。回收固体残渣的红外光谱图只在 718cm⁻¹ 处增加了一个振动峰，说明芳环上取代基的个数发生了变化。

2.5 对乙酸乙酯萃取的木质素降解液化产物的 GC-MS 分析

通过 GC-MS 对木质素降解液化产物的乙酸乙酯萃取物结构的研究发现，小分子酚类物质为主要产物，其中相对含量大于 5% 的小分子酚的结构及相对含量见表 2。

由表 2 可见，木质素在离子液体中降解的小分子产物主要为小分子酚，其相对含量达到 86.93%，这些物质可通过合适的分离工艺分离以得到纯的酚类物质作为重要的化工原料。

表2 乙酸乙酯萃取的木质素降解液化主要产物的结构式和相对含量

结构式				
相对含量 (%)	23.67	17.84	14.05	13.64
结构式				
相对含量 (%)	12.71	6.09	5.59	5.29

3 结论

本文中选择的两种离子液体 **BnMIMCl** 和 **BnMIMTFA** 均能有效实现木质素的降解液化, 液化效率可分别达到 75.45% 和 77.27%。综合考虑降解效率和反应的经济性可确定最佳降解条件为 120 ℃, 8 h, 离子液体和木质素的质量之比为 3:1。本文尚未对小分子降解物所占降解的液化产物比例及针对提高这部分降解产物量进行系统的研究, 下步将开展增加小分子酚物质产率及对其进行有效分离的研究。

REFERENCES

- [1] S. Sahoo, M. Misra, A. K. Mohanty. Enhanced Properties of Lignin-based Biodegradable Polymer Composites Using Injection Moulding Process [J]. *Composites: Part A*, 2011, 42: 1710–1718.
- [2] Yamin Li, Dongxu Cui, Yuanjian Tong, et al. Study on Structure and Thermal Stability Properties of Lignin during Thermo stabilization and Carbonization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 62: 663- 669.
- [3] Mengmeng Zhao. Explorations of Condition and Mechanism of Degradation of Lignin in Subcritical Water [D]. Southwest Jiao Tong University, 2013.
- [4] Songyan Jia, Blair J. Cox, Xinwen Guo, et al. Hydrolytic Cleavage of β -O-4 Ether Bonds of Lignin Model Compounds in an Ionic Liquid with Metal Chlorides [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50: 849- 855.
- [5] Huaming Yu, Jia Hu, Juan Fan, et al. One-Pot Conversion of Sugars and Lignin in Ionic Liquid and Recycling of Ionic Liquid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 3452–3457.
- [6] Minghui Fan, Peiwen Jiang, Peiyan Bi, et al. Directional Synthesis of Ethyl benzene through Catalytic Transformation of Lignin [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 59–67.
- [7] Ning Yan, Yuan Yuan, Ryan Dykeman, et al. Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols into Alkanes by Using Nanoparticle Catalysts Combined with Bronsted Acidic Ionic Liquids [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2010, 49: 5549 –5553.
- [8] G Laus, G Bentivoglio, H Schottenberger. Ionic Liquids: Current Developments, Potential and Drawbacks for Industrial Applications [J]. *Lenzinger Berichte*, 2005, 84: 71-85.
- [9] Ruxiong Li. Green Solvents—Synthesis and Application of Ionic Liquids [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 19-21.
- [10] R Liu, J Liu, Y Yin. Ionic Liquids in Sample Preparation [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393: 871-883.

- [11] C. L. Hussey, L. A. King, R. A. Carpio. The Electrochemistry of Copper in a Room Temperature Acidic Chloroaluminate Melt (III) [J]. *Electrochem. Soc.*, 1979, 126:1029-1034.
- [12] Sumit Bali, Marcus A. Tofanelli, Richard D. Ernst, et al. Chromium (III) Catalysts in Ionic Liquids for the Conversion of Glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF): Insight into Metal Catalyst: Ionic Liquid Mediated Conversion of Cellulosic Biomass to Biofuels and Chemicals [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 42: 224-227.
- [13] Dongbao Fu, Giuseppe Mazza, Yukihiro Tamaki. Lignin Extraction from Straw by Ionic Liquids and Enzymatic Hydrolysis of the Cellulosic Residues [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58: 2915–2922.
- [14] Tony Vancov, Amy-Sue Alston, Trevor Brown, et al. Use of Ionic Liquids in Converting Lignocellulosic Material to Biofuels [J]. *Renewable Energy*, 2012, 45: 1-6.
- [15] Bin Li, Ilari Filpponen, Dimitris S. Argyropoulos. Acidolysis of Wood in Ionic Liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49: 3126–3136.
- [16] Carsten Sievers, Mariefel B. Valenzuela-Olarte, Teresita Marzalletti, et al. Ionic-Liquid-Phase Hydrolysis of Pine Wood [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48: 1277–1286.
- [17] Y Pu, N Jiang, A J Ragauskas. Ionic Liquid as a Green Solvent for Lignin [J]. *J. Wood Chem. Technol.*, 2007, 27: 23- 33.
- [18] N Sun, M Rahman, Y Qin, et al. Complete Dissolution and Partial Delignification of Wood in the Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Acetate [J]. *Green Chem.*, 2009, 11: 646-655,
- [19] M Zavrel, D Bross, M Funke. High-throughput Screening for Ionic Liquids Dissolving (Ligno-) cellulose [J]. *Bioresour. Technol.*, 2009, 100: 2580-2587.
- [20] Blair J. Cox, Songyan Jia, Z. Conrad Zhang, et al. Catalytic Degradation of Lignin Model Compounds in Acidic Imidazolium Based Ionic Liquids: Hammett Acidity and Anion Effects [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96: 426-431.
- [21] Blair J. Cox, John G. Ekerdt. Depolymerization of Oak Wood Lignin under Mild Conditions using the Acidic Ionic Liquid 1-H-3-methylimidazolium Chloride as both Solvent and Catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 584–588.
- [22] Amadou Diop, Amel Hadj Bouazza, Claude Daneault, et al. New Ionic Liquid for the Dissolution of Lignin [J]. *Bioresources*, 2013, 8:4270-4282.
- [23] Man Jiang, Mengmeng Zhao, Zuowan Zhou, et al. Isolation of Cellulose with Ionic Liquid from Steam Exploded Rice Straw [J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 33: 734–738.

【作者简介】



薛丽媛（1990- ），女，汉，硕士生，研究方向：天然高分子材料。
Email: xueliyuan0412@163.com