

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 32420111152131

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 毕 业 论 文

木质素的催化降解及转化为液体
燃料的研究

The Study of Catalytic Degradation of Lignin and Its
Conversion into Liquid Fuels

田晓东

指导教师姓名: 刘运权 教授

学 科 名 称: 能源化学

论文提交日期: 2014 年 04 月

论文答辩日期: 2014 年 05 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 05 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

近年来,由于其特殊的化学结构和潜在的利用价值,木质素的高值化利用逐渐成了研究热点。木质素是生物质三种主要成分之一,它是由不同苯丙结构单元键合而成的。正是由于这种特殊的结构,木质素可以转化为酚类化合物,而酚类化合物可以进一步转化为醇类和烃类,这对于木质素大规模利用是一条非常有前景的利用途径。本论文首先研究了木质素的降解;然后以降解所得到的液体产物-木质素酚作为原料进行水相催化加氢,获得高选择性的高价值烃类燃料;最后还对镍基负载型加氢催化剂的制备进行了研究,以期获得一种便宜、高效、适合于水环境中应用的催化剂。

以玉米秸秆木质素为原料,以异丙醇为溶剂、Ru/C 为催化剂,进行降解实验研究。通过正交实验找到了木质素在异丙醇中降解的最佳条件为:催化剂用量 Ru/C 0.20g、温度 280℃、压力 2.5MPa、反应时间 8h。在该条件下所得生物油产率可达到 74%以上;生物油中酚类和醇、酮以及烃类的选择性总和接近 60%。木质素原料和生物油的元素分析表明解聚过程中发生了脱氧;傅里叶红外光谱分析和 GC-MS 检测分析说明木质素在解聚过程中发生了醚键断裂和脱羰基的反应,同时有酚羟基、烷基等新的结构基团产生。

选取四种溶剂体系(乙醇/水溶液、H₃PO₄/H₂O、NaOH 水溶液、水溶液)作为降解溶剂,并将降解得到的液体产物进行下一步的水相催化加氢,得到最好的结果为烷烃的选择性达到了 97%(降解溶剂为 NaOH 水溶液),并通过进一步的论证发现碱性溶液能够使酚类发生脱甲基和脱甲氧基作用,降低酚类化合物中甲氧基的含量。通过采用单因素法对木质素在碱性溶液中降解的工艺参数进行研究发现最佳反应条件为:温度 260℃,反应时间 1h,加入碱的量 1g。

采用溶剂凝胶法制备了 Ni/SiO₂、Ni/ZrO₂、Ni/SiO₂-ZrO₂(Si/Zr 分别为 1、3、5、7)催化剂,并应用于苯酚水相催化加氢和木质素酚水相催化加氢。在苯酚水相催化加氢过程中,Ni/ZrO₂(Ni30wt%)表选出了较好的催化加氢能力,烃类、醇/酮类和酚类的选择性分别为 43.28%、55.32%和 1.40%;而 Ni/SiO₂(Ni20wt%)和 Ni/SiO₂-ZrO₂(Ni30wt%)对醇/酮类具有较高的选择性,均可以将绝大部分酚类

转化为醇/酮类，其选择性分别达到了 97.90% 和 99.78%。在木质素酚水相催化加氢过程中，Ni/SiO₂-ZrO₂(Ni20wt% Si/Zr=3)催化剂对于木质素酚的加氢效果最好，烃类、醇/酮类和酚类的选择性分别达到了 47.48%、24.77% 和 8.20%。此外还发现，单独采用 SiO₂ 作为载体，或者 SiO₂-ZrO₂ 作为载体时，木质素酚的加氢效果会更好，这说明了 SiO₂ 具有作为加氢催化剂载体的独特优势。

关键词：木质素 降解 木质素酚 催化加氢 液体燃料

Abstract

The interest in lignin valorisation has been growing steadily in recent years, due to its special chemical structure and intrinsic value. Lignin is one of the three major components in biomass, and consists mainly of phenylpropane units. Because of its unique structure, lignin can be converted into phenolic compounds first, and then further converted to hydrocarbons and alcohols, which is a promising way for the large-scale lignin valorisation. In this work, depolymerization of lignin was studied to increase the yield and selectivity; then the obtained liquid products-lignin phenols were used as feedstock for selective production of value-added hydrocarbon fuels by aqueous-phase catalytic hydrogenation. Finally, nickel-based hydrogenation catalysts were prepared and tested. The purpose is to find a cheap and efficient catalyst suitable for applications in aqueous-phase environment, thus reducing the production cost of fuels from lignin.

Depolymerization tests were first performed on lignin from corn stalk using isopropanol as solvent and Ru/C as catalyst. The optimized reaction condition was determined using orthogonal array experimental design, which is: Ru/C catalyst amount 0.20g, temperature 280°C, pressure 2.5MPa, reaction time 8h. Under this condition, the yield of bio-oil could reach 74%; and a combined selectivity of 60% for phenolics, cyclic alcohols, cyclic ketones and hydrocarbons (HCs) were also achieved. The elemental analysis for lignin feedstock and bio-oil products indicated that deoxygenation happened concurrently with the depolymerization; The Fourier infrared spectrum (FT-IR) study and GC-MS analysis further indicated that the cleavage of β -O-4 ether bonds and decarbonylation were happened in the process of degradation, with the formation of new functional groups such as phenolic hydroxyl and alkyl.

Four solvent systems were chosen to explore the lignin depolymerization, which include ethanol aqueous solution, acidic aqueous solution, alkaline aqueous solution, and aqueous solution, The obtained liquid products were then catalytically

hydrogenated to convert to hydrocarbons, and a selectivity of 97% for HCs was achieved (for the case of using NaOH aqueous solution as reaction medium). It was found that alkaline solution could help the demethylation and demethoxylation for phenolic compounds, thus reducing the amount of methoxyl group in the products. And the optimum reaction conditions for depolymerization of lignin in alkaline solution were found to be: temperature 260°C, reaction time 1h, and alkaline amount 1g.

Finally, catalysts like Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂, Ni/SiO₂-ZrO₂ (the molar ration of Si/Zr were 1,3,5,7) were prepared via sol-gel method, and were used in aqueous phase catalytic hydrogenation of phenol and lignin phenols. It was found that Ni/ZrO₂ (Ni 30wt%) showed good performance in aqueous catalytic hydrogenation of phenol, with the selectivity for hydrocarbons, alcohols (including ketones), and phenols 43.28%、55.32% and 1.40% respectively; Ni/SiO₂ (Ni 20wt%) and Ni/SiO₂-ZrO₂ (Ni 30wt%) exhibited good performance for selective production of alcohols & ketones with the selectivity of 97.90% and 99.78% respectively; Ni/SiO₂-ZrO₂ (Ni 20wt% Si/Zr=3) indicated good performance in aqueous catalytic hydrogenation of lignin phenols, and the selectivity of hydrocarbons, alcohols & ketones, and phenol was 47.48%、24.77% and 8.20% respectively. What's more, it was found that the performance for hydrogenation of lignin phenols would be getting even better when either SiO₂ or SiO₂-ZrO₂ used as the support alone, which indicated that SiO₂ has unique advantages of serving as the support for hydrogenation catalysts.

Keywords: lignin; depolymerization; lignin phenols; catalytic hydrogenation; liquid fuels

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 木质素结构与分类	2
1.1.1 木质素的基本结构.....	2
1.1.2 木质素的分类.....	3
1.2 木质素的降解	4
1.2.1 热裂解法.....	5
1.2.2 加氢还原法.....	5
1.2.3 酸碱催化法.....	7
1.2.4 氧化降解法.....	8
1.2.5 生物降解法.....	9
1.2.6 物理降解法.....	10
1.3 木质素的应用	10
1.3.1 木质素在工业上的应用.....	11
1.3.2 木质素在农业上的应用.....	12
1.4 课题的意义及研究内容	13
1.4.1 课题的意义和目的.....	13
1.4.2 课题的主要研究内容.....	14
第二章 木质素在异丙醇中的降解研究	15
2.2 实验部分	16
2.1 引言	15
2.2.1 实验原料与仪器.....	16
2.2.2 实验方法与流程.....	16
2.2.3 实验设计.....	18
2.2.4 产物分析.....	18
2.3 结果与讨论	19

2.3.1 正交实验结果.....	19
2.3.2 生物油元素分析.....	21
2.3.3 生物油 GC-MS 分析.....	23
2.3.4 红外分析.....	24
2.3.5 木质素解聚的反应机理分析.....	26
2.4 本章小结	27
第三章 木质素两步法制液体燃料的研究	29
3.1 引言	29
3.2 实验部分	30
3.2.1 实验原料与仪器.....	30
3.2.2 实验方法与流程.....	31
3.2.3 产物分析.....	32
3.3 结果与讨论	32
3.3.1 溶剂的选择.....	33
3.3.2 解聚-加氢实验.....	34
3.3.3 木质素在碱性溶液中的解聚.....	44
3.4 本章小结	50
第四章 镍基负载型催化剂的制备及其在水相催化加氢中的应用...	52
4.1 引言	52
4.2 实验部分	53
4.2.1 实验原料与仪器.....	53
4.2.2 镍基催化剂的制备.....	54
4.2.3 木质素酚.....	55
4.2.4 产物分析.....	56
4.3 结果与讨论	56
4.3.1 苯酚水相催化加氢.....	56
4.3.2 木质素酚水相催化加氢.....	57
4.4 结论	59
第五章 结论	61
5.1 全文总结	61

5.2 本文特色及创新点	62
5.3 建议与展望	62
参考文献	63
研究成果及发表的学术论文	71
致谢	72

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The structure and classification of lignin	2
1.1.1 The structure of lignin.....	2
1.1.2 The classification of lignin.....	3
1.2 Degradation of lignin	4
1.2.1 Pyrolysis	5
1.2.2 Hydrotreatment.....	5
1.2.3 Acid or base catalytic degradation	7
1.2.4 Oxidation degradation.....	8
1.2.5 Microbial degradation.....	9
1.2.6 Physical degradation	10
1.3 The application of lignin	10
1.3.1 The application of lignin in industry.....	11
1.3.2 The application of lignin in agriculture.....	12
1.4 Significance and main research contents	13
1.4.1 Purpose and significance.....	13
1.4.2 Main research contents	14
Chapter 2 Study on the depolymerization of lignin in isopropanol solvent	15
2.1 Introduction	15
2.2 Experimental	16
2.2.1 Materials and instruments	16
2.2.2 Method and process.....	16
2.2.3 Experimental design.....	18

2.2.4 Characterizations.....	18
2.3 Results and discussion	19
2.3.1 The results of orthogonal array tests.....	19
2.3.2 The elemental analysis for lignin bio-oil products	21
2.3.3 The GC-MS analysis results of bio-oils	23
2.3.4 FTIR of liquid products and solids.....	24
2.3.5 Depolymerization mechanism of lignin	26
2.4 Conclusions	27
Chapter 3 Research on conversion of lignin to liquid fuels in a two-step process	29
3.1 Introduction.....	29
3.2 Experimental.....	30
3.2.1 Materials and instruments	30
3.2.2 Method and process.....	31
3.2.3 Characterizations.....	32
3.3 Results and discussion	32
3.3.1 Solvent selection	33
3.3.2 Depolymerization-hydrogenation experiment	34
3.3.3 Lignin depolymerization in alkaline solution	44
3.4 Conclusions	50
Chapter 4 Preparation of nickel supported catalyst and its application in aqueous phase catalytic hydrogenation	52
4.1 Introduction.....	52
4.2 Experimental.....	53
4.2.1 Materials and instruments	53
4.2.2 Preparation of nickel supported catalyst	54
4.2.3 lignin phenols	55
4.2.4 Characterizations.....	56
4.3 Results and discussion	56
4.3.1 Aqueous catalytic hydrogenation of phenol.....	56

4.3.2 Aqueous catalytic hydrogenation of lignin phenols.....	57
4.4 Conclusions	59
Chapter 5 Conclusions	61
5.1 Summary	61
5.2 Characteristic and innovation.....	62
5.3 Suggestion and prospect.....	62
References	63
Publications	71
Acknowledgement	72

第一章 绪论

面对全球范围内化石能源的日益枯竭,开发可再生能源以部分替代化石能源,维持人类社会可持续发展成为人们越来越关注的问题。生物质能源是所有可再生能源中唯一能够获得液体、气体和固体燃料的可再生能源,可以部分替代化石能源^[1-2],发展和利用生物质能源对于建立资源节约型、环境友好型社会有着重大的意义。

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素三种组分构成。目前,纤维素和半纤维素的利用主要是通过发酵和催化转化来分别获得生物乙醇和羟甲基糠醛或其它呋喃类化合物^[3-5],而木质素的利用还存在一些困难。木质素虽然占整个生物质组分的15%—30%,但热值却占到40%,是地球上富含芳烃结构最多的可再生资源^[6],也是唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源。木质素主要来源于

表 1.1 各种生物质三大组成的平均含量^[7]

Table 1.1 Average composition of various biomass feedstocks

原料	纤维素	半纤维素	木质素
软木	40-44	20-32	25-35
硬木	40-44	15-35	18-25
柳枝稷	37	29	19
麦秸	38	29	15
玉米秸	38	26	19
芒草	43	24	19
桉树	49	21	18
龙舌兰	78	6	13
甘蔗渣	49	31	19

纸浆造纸工业和木材水解工业,每年仅从纸浆造纸工业中得到的木质素就有5000万吨左右,但是超过95%的木质素是以“黑液”的形式直接排出或浓缩后作为低端锅炉燃料烧掉为过程供热或发电,剩下仅有不到5%的木质素是用

来做酚醛树脂、表面活性剂等，这无疑造成了巨大的浪费，同时对环境也造成了污染。

1.1 木质素结构与分类

1.1.1 木质素的基本结构

木质素是一种无定型的、三维的天然高分子聚合物，由不同苯丙结构单元随机键合而成的，主要由三种苯丙烷类结构单元组成^[8]：

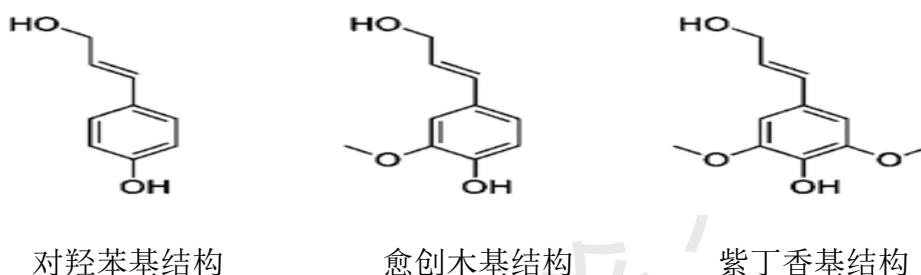


图 1.1 木质素的苯丙烷结构单元

Figure 1.1 Types of structural units in lignin

和大多数天然高分子如蛋白质、多糖、核酸等不同，木质素不能用准确的化学结构或化学式来表示，只能用结构模型来表达，这种结构模型所表达的也只是木质素大分子中被切出的一小部分^[9]。图 1-2 是木质素的部分结构模型。通常情况下，木质素分子量大多在 20000-50000 范围，约占 50%，分子量在 1000-20000 范围约占 45%。木质素结构单元之间的联接主要是以 C—O—C 键和 C—C 键的方式，其中 C—O—C 键超过 2/3。C—O—C 键又分为 β -O-4 型、 α -O-4 型、4-O-5 型等，其中 β -O-4 型的连接方式是最普遍的连接方式，占到 50%，C—C 键又分为 β -1、 α -1、5-5 等。

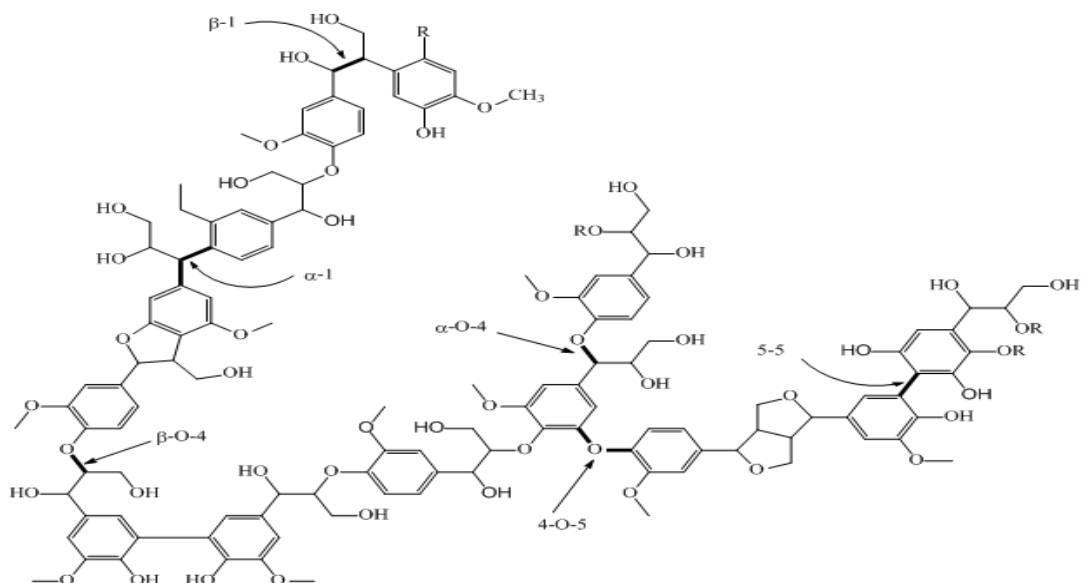


图 1.2 木质素的结构图

Figure 1.2 Schematic representation of lignin structure

1.1.2 木质素的分类

木质素的种类很多，分类方法也有不同。不同种类的木质素所具有的官能团的种类和数量也不同，因此其物理化学特性也会有所不同。绝大部分工业木质素来自于制浆造纸工业剩余的废液，其特性取决于植物原料的种属、制浆方法以及分离方法等。

根据制浆方法（即木质素从植物体中分离出来的方法）的不同，工业木质素大致分为碱木质素、木质素磺酸盐和其他工业木质素三大类：（1）碱木质素：由碱法制浆溶出的木质素，包括烧碱木质素和硫酸盐木质素，该木质素含硫量低（< 1.5%），大部分通过回收作为燃料使用，只有极少数碱木质素作为化学原料使用。

（2）木质素磺酸盐：亚硫酸盐废液的固形物为主要成分，含量 60%~70%，含硫约 10%，具有水溶性。（3）其他工业木质素：由无硫制浆法得到的木质素，如有机溶剂木质素等。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫