



Ảnh hưởng của dung môi protic đến phản ứng chuyển hóa lignin từ cây Keo lá trà The effect of protic solvents in the conversion of lignin from Earleaf Acacia tree

Vũ Bảo Khánh^{1,2}, Huỳnh Văn Phát³, Nguyễn Kim Trúc^{1,2}, Trần Nguyễn Minh Ân⁴, Nguyễn Văn Cường⁴, Phùng Thanh Khoa^{1,2,*}

¹ Khoa Công nghệ Sinh học, Trường Đại học Quốc tế, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

² Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

³ Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp Thực Phẩm TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam.

⁴ Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam.

*Email: ptkhoa@hcmiu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 08/6/2021

Accepted: 02/10/2021

Published: 05/10/2021

Keywords:

Lignin, phenolic compounds, Ru/C catalyst, protic solvent

ABSTRACT

Lignin is one of main components of lignocellulosic along with cellulose and hemicellulose. It is a by-product of the paper and pulp industry, and has aromatic backbones making them an ideal renewable feedstock of aromatic compounds for a range of applications. Catalytic conversion of lignin from Earleaf Acacia tree was performed using high pressure/temperature reactor with Ru/C catalyst and protic solvents. The results showed that the conversion of lignin depends on the solvent polarity of protic solvents, and Ru/C catalyst enhanced the lignin conversion. Phenolic compounds are the main components of lignin conversion. Those compounds can be applied as a basement for bulk chemical and fuels.

Giới thiệu chung

Ngôi nhà của chúng ta, trái đất, đang đối mặt với ô nhiễm, vấn đề an ninh nguyên liệu và năng lượng. Nguồn nguyên liệu chính hiện nay là từ các nguồn hóa thạch, tuy nhiên, các nguồn này đang cạn kiệt. Vì thế, các hóa chất từ sinh khối (biomass), như lignin, là rất quan trọng để thay thế cho nguồn nguyên liệu hóa thạch và giảm ô nhiễm.

Lignin là sản phẩm phụ của nền công nghiệp sản xuất giấy [1]. Đồng thời, cấu trúc vòng thơm của lignin giúp lignin có nhiều ứng dụng, bao gồm phanh ô tô, các panel gỗ, chất hoạt động bề mặt, nhựa phenolic, bột phenolic, bột polyurethane sinh học, và nhựa epoxy [2-7]. Thông thường, lignin được cấu tạo từ 3 thành phần đơn phân chính: (1) rượu p-coumaryl, (2) rượu

coniferyl, và (3) rượu synapyl. Các liên kết chính trong mạch lignin bao gồm liên kết C-O (β -O-4) và C-C (β -5 và β - β), trong đó liên kết β -O-4 chiếm ~50-65% [8]. Các liên kết và nhóm chức của lignin tạo nên cấu trúc cứng cáp của lignin, tuy nhiên cấu trúc bền này tạo nên sự khó khăn trong việc chia tách thành các đơn phân vòng thơm. Do đó, lignin chỉ được sử dụng đến 5% cho các áp dụng thương mại, bao gồm làm chất đốt, chất cải tạo đất và phụ gia bê tông [1, 2, 6].

Hiện nay, có một số xúc tác kim loại, chẳng hạn, Ru/C, Ni/C, Pd/C, Pd/Al₂O₃, CuMgOx, NiRu, và CuCr₂O₄·CuO, đã được áp dụng để thủy phân liên kết β -O-4 giải phóng các đơn phân vòng thơm [9-20]. Trong đó, kim loại Ru là một xúc tác tuyệt vời cho việc chuyển hóa lignin bởi vì nó tạo ra sản lượng cao trong các dung môi khác nhau, bao gồm rượu axit formit, và nước

nóng [20-22]. Do đó, việc chuyển hóa lignin sử dụng xúc tác Ru thành các sản phẩm có giá trị là cần thiết. Ngoài ra, dung môi cũng ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa lignin bởi độ hòa tan khác nhau của dung môi với lignin hay sự cộng hưởng của dung môi và xúc tác đến độ chuyển hóa lignin. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát sự ảnh hưởng của dung môi protic đến quá trình chuyển hóa lignin được sản xuất từ cây Keo lá tràm sử dụng xúc tác Ru/C.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Xúc tác 5% Ru/C (wet-reduced) được mua của công ty Alfa Aesar. Lignin được sản xuất bằng phương pháp soda từ cây Keo lá tràm [23]. Tất cả các dung môi protic bao gồm Methanol (99.9%), ethanol (99.8%) và 2-butanol (99.9%) đều được cung cấp từ công ty Fisher.

Tất cả phản ứng được thực hiện trong bình phản ứng 250 mL có áp suất và nhiệt độ cao. Trước khi tiến hành phản ứng, bình phản ứng sẽ dùng khí N₂ thổi vào để loại bỏ O₂ bên trong. Phản ứng chuyển hóa sẽ được thực hiện ở 220°C trong 1h với tốc độ khuấy 750 rpm để loại bỏ giới hạn khuếch tán các lỗ xốp của xúc tác. Khi phản ứng kết thúc, phản ứng sẽ được dừng bằng nước lạnh. Mẫu phản ứng được ly tâm để loại bỏ chất rắn, sau đó được pha loãng với ethanol trước khi phân tích. Lignin rắn sẽ được cân trước và sau phản ứng để tính toán độ chuyển hóa.

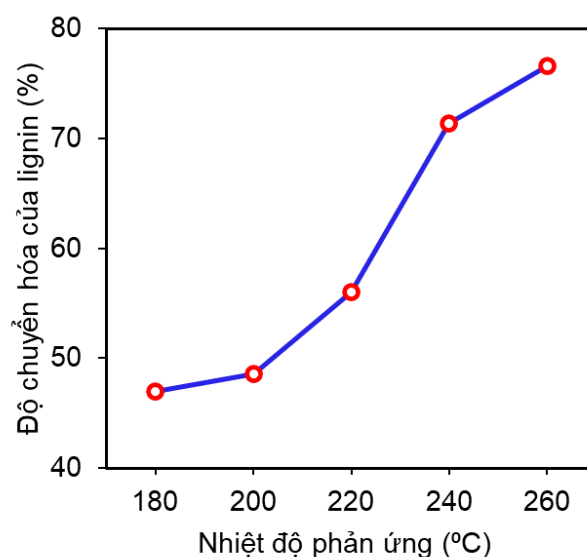
Sản phẩm được phân tích bằng sắc ký khí Agilent 6890N kết hợp phân tích khối phổ (MS) và đầu dò ngọn lửa ion hóa (FID). Cột HP – 5MS (30mx250µm x 0.25µm) được sử dụng để phân tách sản phẩm với chương trình nhiệt độ: nhiệt độ đầu vào 250°C cho FID; độ phân tách 10:1. Chương trình nhiệt độ sẽ tăng từ 45 °C, tốc độ tăng 10 °C/phút, đến 120 °C, sau đó giữ trong vòng 1 phút. Tiếp tục tăng đến 250 °C, tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút sau đó giữ trong vòng 20 phút.

Kết quả và thảo luận

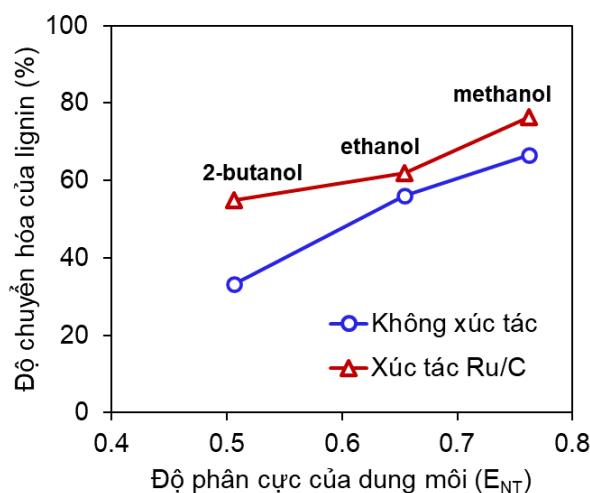
Nghiên cứu này sử dụng xúc tác Ru/C đã được khử để tạo Ru⁰ có hoạt tính cao, và các đặc tính như H₂-TPR và XRD của xúc tác Ru/C được sử dụng đã được phân tích và đánh giá cụ thể trong nghiên cứu gần đây của Hossain [24].

Hình 1 cho thấy độ chuyển hoá của lignin tăng dần với sự tăng của nhiệt độ phản ứng từ 180°C đến 260°C. Cụ thể ở nhiệt độ 180°C độ chuyển hoá đạt ~47%, còn độ chuyển hoá ở nhiệt độ 260°C gần 77%. Ở nhiệt độ

220°C, độ chuyển hoá của lignin đạt 56%, đây là khoảng chuyển hoá ở mức trung bình và không quá cao của lignin. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ này để khảo sát các điều kiện tiếp theo.



Hình 1: Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa của lignin đối với nhiệt độ phản ứng trong điều kiện sử dụng dung môi ethanol và không xúc tác



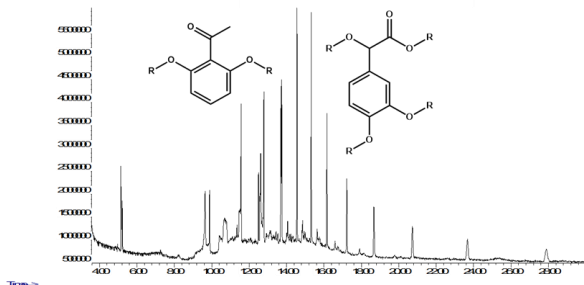
Hình 2: Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa của lignin đối với độ phân cực của dung môi protic ở 220°C, 1h

Hình 2 thể hiện sự ảnh hưởng của dung môi protic đến độ chuyển hóa của lignin. Dung môi protic có độ phân cực cao cho độ chuyển hóa cao nhất. Điều này có thể được giải thích do dung môi có độ phân cực cao có khả năng hòa tan tốt các phân tử có trong mạch lignin [25] từ đó cho độ chuyển hóa cao. Khi có sự tham gia của xúc tác, độ chuyển hóa của lignin tăng rõ rệt từ 33% đến 55% đối với dung môi 2-butanol, từ 56% đến 62% đối với dung môi ethanol, và từ 67% đến 76% đối với dung môi methanol. Điều đó cho thấy rằng xúc tác

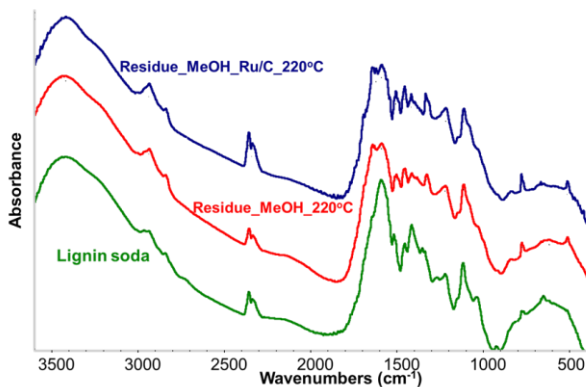
Ru/C có ảnh hưởng tích cực đến quá trình chuyển hóa của lignin. Thêm vào đó, sự khác biệt về độ chuyển hóa của lignin giữa không xúc tác và có xúc tác của dung môi 2-butanol là lớn nhất (22%) so với dung môi ethanol (6%) và methanol (9%). Điều này có thể được giải thích do rượu bậc 2 (2-butanol) có khả năng cho nguyên tử hydro cao nhất, làm tăng khả năng khử của Ru^{2+} tạo thành trong quá trình phản ứng thành Ru^0 , tức cung cấp tâm hoạt tính của xúc tác cho quá trình chuyển hóa lignin cao hơn so với rượu bậc 1 (ethanol và methanol).

Các hợp chất sản phẩm của quá trình chuyển hóa lignin cũng được phân tích bằng thiết bị GC-MS (Hình 3). Có thể thấy rằng hỗn hợp polime phức tạp của lignin đã được cắt nhỏ thành các hợp chất phenolic mạch nhỏ hơn, chứng tỏ rằng phương pháp chuyển hóa này là hiệu quả để chuyển hóa lignin thành các hợp chất phenolic đơn giản và có giá trị cao.

Ảnh



Hình 3: Phổ GC-MS của các hợp chất lỏng đi vào dung môi methanol từ lignin trong điều kiện phản ứng: xúc tác Ru/C ở 220°C, 1h.



Hình 4: Phổ FT-IR của lignin trước và sau phản ứng sử dụng xúc tác và không xúc tác, dung môi methanol.

Thêm vào đó, hỗn hợp lignin rắn sau phản ứng với xúc tác và không xúc tác cũng được phân tích đánh giá so với lignin ban đầu bằng quang phổ hồng ngoại (FT-IR). Hình 4 có thể thấy rằng với việc sử dụng dung môi methanol, hỗn hợp lignin đã bị phân tách và đi vào pha lỏng nên các peak của lignin có sự giảm đi. Trong

trường hợp sử dụng xúc tác Ru/C, phổ FT-IR cho kết quả peak rõ và nội trội hơn. Sự xuất hiện của peak mới tại 1697 cm^{-1} đối với phổ FT-IR có xúc tác thể hiện dao động kéo dài của liên kết C=O tại vị trí β và nhóm COOH [26].

Kết luận

Kết quả cho thấy rằng dung môi protic ảnh hưởng lớn đến độ chuyển hóa của lignin, độ phân cực càng cao cho độ chuyển hóa càng lớn (2-butanol < ethanol < methanol). Xúc tác Ru/C làm tăng độ chuyển hóa của lignin, và tăng rõ nhất trong trường hợp sử dụng dung môi rượu bậc 2 (2-butanol). Trong nghiên cứu này, độ chuyển hóa đạt cao nhất ở 76% với dung môi methanol và xúc tác Ru/C ở 220°C, và 77% cho dung môi methanol không xúc tác ở 260°C.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.05-2019.39

Tài liệu tham khảo

1. T.K. Phung, Q.-T.S. Nguyen, K.B. Vu, G. Duy-Le Vo, V.N. Nguyen, *Sci. Technol. Dev. J.* 23 (2020) 716-726. <https://doi.org/10.32508/stdj.v23i4.2442>
2. L. Hu, H. Pan, Y. Zhou, M. Zhang, *Bioresour.* 6 (2011) 3515–3525.
3. S.-H. Lee, Y. Teramoto, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 468-472. <https://doi.org/10.1002/app.10018>
4. J.H. Lora, W.G. Glasser, *J. Polym. Environ.* 10 (2002) 39-48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
5. R. Gosselink, E. De Jong, B. Guran, A. Abächerli, *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.015>
6. C. Li, X. Zhao, A. Wang, G.W. Huber, T. Zhang, *Chem. Rev.* 115 (2015) 11559-11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
7. Y. Zheng, D. Chen, X. Zhu, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 104 (2013) 514-520. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.018>
8. S. Dutta, K.C.W. Wu, B. Saha, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3785-3799. <https://doi.org/10.1039/C4CY00701H>

9. J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3552-3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
10. E.M. Anderson, R. Katahira, M. Reed, M.G. Resch, E.M. Karp, G.T. Beckham, Y. Román-Leshkov, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 6940-6950. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01858>
11. K.L. Deutsch, B.H. Shanks, *Appl. Catal. A* 447-448 (2012) 144-150. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.047>
12. X. Huang, T.I. Korányi, M.D. Boot, E.J.M. Hensen, *Green Chem.* 17 (2015) 4941-4950. <https://doi.org/10.1039/C5GC01120E>
13. X. Huang, O.M. Morales Gonzalez, J. Zhu, T.I. Korányi, M.D. Boot, E.J.M. Hensen, *Green Chem.* 19 (2017) 175-187. <https://doi.org/10.1039/C6GC02962K>
14. K.H. Kim, B.A. Simmons, S. Singh, *Green Chem.* 19 (2017) 215-224. <https://doi.org/10.1039/C6GC02473D>
15. S. Van den Bosch, W. Schutyser, S.F. Koelewijn, T. Renders, C.M. Courtin, B.F. Sels, *Chem Commun.* 51 (2015) 13158-13161. <https://doi.org/10.1039/C5CC04025F>
16. J. Zhang, J. Teo, X. Chen, H. Asakura, T. Tanaka, K. Teramura, N. Yan, *ACS Catal.* 4 (2014) 1574-1583. <https://doi.org/10.1021/cs401199f>
17. J.M. Nichols, L.M. Bishop, R.G. Bergman, J.A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12554-12555. <https://doi.org/10.1021/ja106101f>
18. T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D.E. Block, B.C. Gates, *Energy Fuels* 25 (2011) 3417-3427. <https://doi.org/10.1021/ef200803d>
19. T. Nimmanwudipong, C. Aydin, J. Lu, R.C. Runnebaum, K.C. Brodwater, N.D. Browning, D.E. Block, B.C. Gates, *Catal. Lett.* 142 (2012) 1190-1196. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0884-3>
20. X. Li, T. Guo, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 4390-4399. <https://doi.org/10.1039/B816681C>
21. A. Kloekhorst, Y. Shen, Y. Yie, M. Fang, H.J. Heeres, *Biomass Bioenergy* 80 (2015) 147-161. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.039>
22. H.M. Baudel, C.A.M. de Abreu, C.Z. Zaror, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 230-233. <https://doi.org/10.1002/jctb.1155>
23. T.H. Le, K.B. Vu, Q.-T.S. Nguyen, P. Van Huynh, K.-L.T. Huynh, K.D. Tong, T.L.M. Pham, A.T.N. Minh, V.C. Nguyen, T.K. Phung, *Sci. Technol. Dev. J.* 24 (2021) 1835-1841. <https://doi.org/10.32508/stdj.v24i1.2509>
24. M.A. Hossain, T.K. Phung, M.S. Rahaman, S. Tulaphol, J.B. Jasinski, N. Sathitsuksanoh, *Appl. Catal. A* 582 (2019) 117100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.034>
25. A. Duval, F. Vilaplana, C. Crestini, M. Lawoko, *Holzforschung* 70 (2015) 11-20. <http://dx.doi.org/10.1515/hf-2014-0346>
26. F. Hu, S. Jung, A. Ragauskas, *Bioresour. Technol.* 117 (2012) 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.037>