

CHUYỂN HÓA LIGNIN THÀNH PHENOLIC MONOMER VỚI XÚC TÁC MgO

Với công thức cấu tạo bao gồm nhiều vòng hương phương, lignin - một polymer thiên nhiên tồn tại chủ yếu trong thân cây, luôn được hy vọng có thể dùng làm nguyên liệu để điều chế nhiều hợp chất thơm có ích, chẳng hạn như các phenolic monomer. Tuy nhiên, do tính chất bền và trơ của lignin, rất ít các nghiên cứu thành công trong việc phân giải mạch polymer của lignin để tạo thành các phenolic monomer. Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Longlong Ma, đến từ Viện Nghiên cứu chuyển hóa năng lượng Quảng Châu (Trung Quốc), đã đề nghị một phương pháp mới điều chế phenolic monomer từ lignin trong hệ thống thủy nhiệt với xúc tác bazơ thể MgO kết hợp với dung môi tetrahydrofuran. Kết quả cho thấy, không chỉ độ chuyển hóa của lignin gia tăng, mà thành phần phenolic monomer trong sản phẩm cũng tăng mạnh, khiến cho mục tiêu chuyển hóa lignin thành các hợp chất có giá trị cao hoàn toàn có thể đạt được trong một tương lai gần.

Phân giải lignin thành các chất hữu cơ có ích

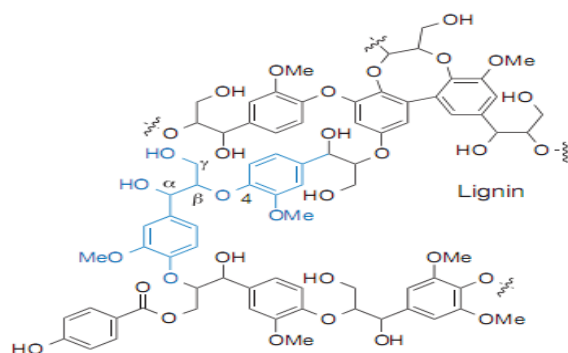
Lignin (hình 1) là một polymer sinh học hương phương, vốn tồn tại chủ yếu trong thân cây như một thành phần chính và có vai trò làm cho cây trở nên cứng cáp hơn. Polymer sinh học này chứa gần 30% hàm lượng cacbon trên trái đất [1] và là một trong số ít những nguồn nguyên liệu tự nhiên cho phép tái tạo lại các hợp chất hữu cơ hương phương [2]. Tuy nhiên, khác với cellulose và hemicellulose, cũng là những hợp chất sinh khối chính trong cây [3], lignin có độ bền và trơ rất cao, khiến cho polymer này rất khó được sử dụng làm nguyên liệu đầu trong tổng hợp hữu cơ. Vì vậy, lignin thường được xem là chất thải trong công nghiệp giấy và bột giấy, bị đốt cháy để cung cấp năng lượng cho quá trình vận hành của nhà máy giấy [4].

Ngày nay, nhu cầu về việc chuyển hóa lignin thành các hợp chất có giá trị cao ngày càng được chú ý hơn. Trong đó, phân giải mạch polymer của lignin được xem là điểm khởi đầu và cũng là điểm quan trọng nhất của toàn bộ quá trình chuyển hóa vì có thể tạo ra các hợp chất hương phương có giá trị hoặc cung cấp một nguồn các hợp chất phân tử lượng nhỏ, thích hợp sử dụng để tổng hợp các chất mới [5]. Một số công trình nghiên cứu trước đây đã cho thấy, một số loại lignin (lignosulphonate) có thể được chuyển hóa thành vanillin và các sản phẩm thị trường khác [6]. Gần đây nhiều nghiên cứu cho rằng, về mặt lý thuyết, lignin hoàn toàn có thể chuyển hóa thành các phenolic



Hình 1: hình ảnh kính hiển vi của một mẫu lignin

monomer, vốn có giá trị cao và là những tiền chất hoàn hảo cho việc tổng hợp nhiên liệu sinh học và polymer sinh học [2]. Do đó, bất chấp khó khăn trong



Hình 2: công thức cấu tạo phức tạp của lignin

việc phân giải mạch polymer của lignin do sự phức tạp, công kênh và bền vững của cấu trúc phân tử (hình 2), rất nhiều nghiên cứu trên thế giới đã nỗ lực tập trung tìm cách chuyển hóa lignin thành phenolic monomer một cách hiệu quả và kinh tế hơn [7]. Mặc dù vậy, cho đến thời điểm hiện tại, độ chuyển hóa phân giải mạch polymer của lignin chỉ khoảng từ 10 đến 20% [8].

Xúc tác baz cho quá trình phân giải polymer

Gần đây, nhờ vào khả năng xúc tác phân hủy hiệu năng cao cùng với ưu điểm ít tạo ra cacbon, các quá trình phân giải polymer có xúc tác baz đang được xem là một phương pháp hứa hẹn cho việc chuyển hóa lignin thành nhiên liệu sinh học hay những hợp chất sinh học hữu dụng như phenolic monomer [9,10]. Chẳng hạn, Thring và các cộng sự [11] đã phân hủy thành công lignin với xúc tác NaOH để tạo ra các chất lỏng có chứa 4,4% phenolic monomer với hiệu suất từ 7%. Sau đó, Lavoie [12] trong nghiên cứu của mình cũng đã nhận thấy hiệu suất tạo ra phenolic monomer có thể được cải thiện tới 10-12% khi lignin được xử lý trước với hơi nước. Tuy nhiên, những hệ thống xúc tác đồng thể này thường rất khó hoặc không thể được tách ra khỏi sản phẩm và thu hồi. Vì vậy, nhu cầu về một xúc tác baz dị thể đã được đặt ra cho cộng đồng khoa học thế giới.

Một vài nghiên cứu đã thử nghiệm MgO như là một xúc tác baz pha rắn có giá thành thấp để thay thế các xúc tác đồng thể như NaOH và KOH [13]. Kết quả sơ bộ cho thấy, MgO có thể hoạt động tốt trong các phản ứng cần xúc tác baz, tuy nhiên cho đến thời điểm hiện tại, gần như chưa có nghiên cứu sử dụng MgO làm xúc tác baz cho phản ứng phân giải lignin.

Ngoài ra, quá trình phân giải polymer với xúc tác baz thường cần có một dung môi phù hợp. Tetrahydrofuran (THF) là một dung môi thường được sử dụng rộng rãi trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ. Hợp chất này không độc, có thể thu được trực tiếp từ những lignocellulose tái chế. Đặc biệt, THF rất phù hợp với những phản ứng cần một dung môi có nhiệt độ sôi tương đối cao [14].

Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu đến từ Viện Nghiên cứu chuyển hóa năng lượng Quảng Châu, đứng đầu là giáo sư Longlong Ma [15] đã thử nghiệm phân giải mạch polymer của lignin bằng một quy trình hiệu quả với giá thành thấp dựa vào việc sử dụng xúc tác MgO kết hợp với dung môi THF.

Phân giải lignin bằng xúc tác MgO

Trong nghiên cứu này, lignin tinh khiết được tách ra từ bã mía. Đầu tiên, 3 g bã mía, 50 ml hỗn hợp rượu và

nước (tỷ lệ thể tích 4:1) được cho vào autoclave dung tích 100 ml trang bị cánh khuấy. Bình phản ứng được thổi khí N_2 ba lần, sau đó được nung đến $200^\circ C$ trong 30 phút. Sau quá trình nung, bình phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng trong 10 phút bằng nước lạnh. Sản phẩm thu được tiếp tục được đem đi lọc với màng lọc có kích thước lỗ xốp $0,45 \mu m$. 200 ml nước lạnh được cho vào dung dịch qua lọc để kết tủa lignin. Cuối cùng, lignin được lọc và sấy khô ở $80^\circ C$ trong chân không.

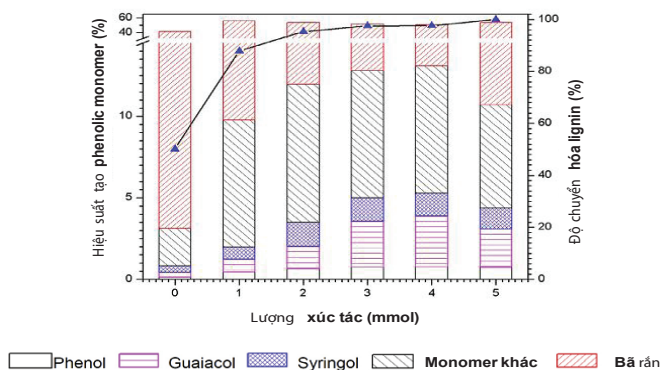
Để tiến hành phân giải 0,5 g lignin, nhóm nghiên cứu sử dụng MgO làm chất xúc tác cho toàn bộ quá trình. MgO được hoạt hóa trước ở $550^\circ C$ trong 5 giờ. Tiếp theo, lignin được cho vào trong một autoclave dung tích 100 ml chứa sẵn 40 ml dung môi phản ứng (bao gồm một trong các dung môi sau đây: CH_3OH , C_2H_5OH , H_2O và THF với hàm lượng thay đổi). Một lượng MgO được bổ sung vào hệ. Quy trình phản ứng phân giải lignin được thực hiện tương tự như khi cô lập lignin. Khí N_2 được sục vào trong hệ 3 lần để đuổi hết oxy. Hệ phản ứng sau đó được gia nhiệt đến khoảng nhiệt độ dao động từ 220 đến $280^\circ C$ trong 30 phút.

Ảnh hưởng của dung môi, xúc tác và nhiệt độ phản ứng

Để đánh giá tác động của dung môi đến thành phần sản phẩm và hiệu suất phản ứng, nhóm tác giả đã thực hiện phản ứng với 5 loại dung môi khác nhau: CH_3OH , C_2H_5OH , C_2H_5OH/H_2O , THF và H_2O . Kết quả cho thấy, phản ứng phân giải polymer chịu ảnh hưởng mạnh của môi trường dung môi. Đối với những dung môi thường được sử dụng cho phản ứng chuyển hóa lignin (methanol, ethanol), hơn 84,5% lignin đã được chuyển hóa với 8,45% phenolic monomer được tạo ra. Khi thêm nước vào, cả độ chuyển hóa và hiệu suất sinh ra phenolic monomer đều gia tăng đáng kể (92,5% lignin được chuyển hóa, phenolic monomer chiếm 11,2% sản phẩm). Điều này là do quá trình hóa lỏng lignin thường kèm theo sự thủy phân. Tuy nhiên, nếu chỉ sử dụng nước, cả lignin và MgO đều không tan trong nước, khiến cho sự phân tán giữa xúc tác và nguyên liệu bị hạn chế. Vì vậy, hiệu suất phản ứng chuyển hóa chỉ đạt 42%. Tuy nhiên, khi dung môi THF được sử dụng, độ chuyển hóa lignin (97,5%) và hiệu suất tạo phenolic monomer (15,8%) đạt giá trị cao nhất, chứng tỏ THF là một dung môi có khả năng phân tán tốt lignin.

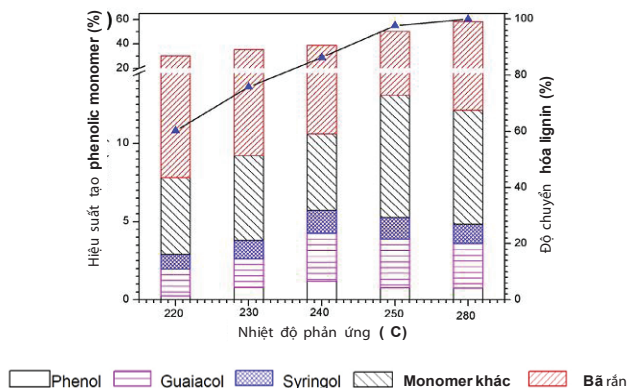
Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng được nghiên cứu và trình bày lần lượt trong hình 3 và 4. Khi không sử dụng xúc tác MgO, độ chuyển hóa của lignin dù tương đối cao (khoảng 94%) nhưng hiệu suất điều chế phenolic monomer rất thấp (chỉ khoảng

5%). Ngược lại khi MgO hiện diện (1 mmol), mặc dù độ chuyển hóa lignin chỉ tăng nhẹ, nhưng hiệu suất tạo phenolic monomer đã tăng gấp đôi. Đồng thời khi lượng MgO càng tăng, hàm lượng phenolic monomer trong sản phẩm cũng tăng theo và đạt cực đại 13% với 4 mmol MgO. Những kết quả này cho thấy vai trò rất quan trọng của xúc tác baz MgO trong việc phân giải lignin thành các phenolic monomer hữu dụng.



Hình 3: ảnh hưởng của lượng xúc tác (mmol) lên độ chuyển hóa lignin và thành phần sản phẩm

Hình 3 cũng thể hiện sự thay đổi mức độ chuyển hóa lignin và thành phần sản phẩm theo nhiệt độ phản ứng. Khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 220 đến 250°C, độ chuyển hóa tăng đều cùng với hàm lượng các chất phenolic monomer. Tuy nhiên, khi nhiệt độ phản ứng đạt 280°C, hàm lượng phenolic monomer bị giảm xuống còn 12%, đồng thời hơn 46% lượng lignin bị chuyển hóa thành các bã rần không có ích. Điều này có thể được giải thích dựa vào nghiên cứu của Heitner [16]: khi nhiệt độ vượt quá 240°C, các liên kết chưa bão hòa của những oligomer phân giải từ lignin có thể tái trùng hợp lại, tạo thành các kết tủa bã rần tách ra khỏi dung dịch lỏng.



Hình 4: ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ chuyển hóa lignin và hiệu suất tạo phenolic monomer

Như vậy, bằng việc sử dụng một cách đơn giản xúc tác MgO có giá thành thấp kết hợp với dung môi THF, nhóm tác giả Longlong Ma đã thành công trong việc nâng cao mức độ phân giải lignin và gia tăng hàm lượng phenolic monomer trong thành phần sản phẩm. Điều kiện tối ưu cho phản ứng cũng được xác định: dung môi THF, 4 mmol MgO, nhiệt độ phản ứng 250°C. Những kết quả của nghiên cứu này, vì thế, đã mở ra hy vọng về việc có thể sử dụng lignin một cách hiệu quả hơn trong tương lai.

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] Ralph J., Brunow G. & Boerjan W. Lignins. eLS - <http://dx.doi.org/10.1002/9780470015902.a0020104> (2007).
- [2] Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L. & Weckhuysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* 110, 3552-3599 (2010).
- [3] Sanderson K. Lignocellulose: a chewy problem. *Nature* 474, S12-S14 (2011).
- [4] Lin S.Y. & Lin I.S. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5th edn (eds Elvers B., Hawkins S., Schulz G.) Vol. A15, 305-315 (VCH, 1985).
- [5] Ragauskas A.J. et al. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science* 344, 1246843 (2014).
- [6] Hocking M.B. Vanillin: synthetic flavoring from spent sulfite liquor. *J. Chem. Educ.* 74, 1055-1059 (1997).
- [7] Pandey M.P. & Kim C.S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chem. Eng. Technol.* 34, 29-41 (2011).
- [8] Wang H., Tucker M. & Ji Y. Recent development in chemical depolymerization of lignin: a review. *J. Appl. Chem* 2013, 1-9 (2013).
- [9] Gasson J.R., Forchheim D., Sutter T., Hornung U., Kruse A., Barth T. Modeling the lignin degradation kinetics in an ethanol/formic acid solvolysis approach. Part 1. Kinetic model development. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 10595-10606 (2012).
- [10] Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 1593-1599 (2012).
- [11] Thring R.W. Alkaline degradation of Alcell(R) lignin. *Biomass Bioenergy* 7, 125-130 (1994).
- [12] Lavoie J.M., Bare W., Bilodeau M. Depolymerization of steam-treated lignin for the production of green chemicals. *Bioresour. Technol.* 102, 4917-4920 (2011).
- [13] McFarland E.W., Metiu H. Catalysis by doped oxides. *Chem. Rev.* 113, 4391-4427 (2013).
- [14] Elschenbroich C., Salzer A. *Organometallics: A Concise Introduction*, second ed. Wiley-VCH, Weinheim (1992).
- [15] Long J., Zhang Q., Wang T., Zhang X., Xu Y., Ma L. An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran. *Biores. Tech.* 154, 10-17 (2014).
- [16] Heitner C., Dimmel D., Schmidt J. *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. CRC Taylor & Francis, Boca Raton (2010).