

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Pija PLAZNIK

**VPLIV TEMPERATURE NA PORAZDELITEV IN
LASTNOSTI PRODUKTOV REDUKTIVNE
DEPOLIMERIZACIJE LIGNINA, VIRA
DRAGOCENIH BIOOSNOVANIH FENOLNIH
SPOJIN**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**VPLIV TEMPERATURE NA PORAZDELITEV IN
LASTNOSTI PRODUKTOV REDUKTIVNE
DEPOLIMERIZACIJE LIGNINA, VIRA
DRAGOCENIH BIOOSNOVANIH FENOLNIH
SPOJIN**

Diplomsko delo

Študentka: Pija PLAZNIK

Študijski program: Tehnologija polimerov

Mentor: izr. prof. dr. Blaž LIKOZAR

Somentorica: znan. sod. dr. Edita JASIUKAITYTĖ - GROJZDEK

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisana Pija Plaznik izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Blažu Likozarju in somentorici znan. sod. dr. Editi Jasiukaityté - Grojzdek za sodelovanje in pomoč pri pripravi diplomskega dela.

Velika zahvala gre tudi Tini Ročnik Kozmelj in Roku Pogorevcu za vso pomoč v laboratoriju, pri delu z analiznimi napravami ter za usmerjanje pri izvajanju eksperimentalnega dela.

Hvala tudi družini za podporo med pisanjem diplomske naloge ter tekom študija.

POVZETEK

Vpliv temperature na porazdelitev in lastnosti produktov reduktivne depolimerizacije lignina, vira dragocenih biosnovanih fenolnih spojin

Lignin je makromolekula z aromatsko strukturo in predstavlja eno izmed komponent biomase. Njen glavni viri so les, koruza, slama, papir, kmetijski ter gozdarski ostanki in podobno. Ker je lignin obnovljivi polimer, bogat s fenolnimi spojinami, je eden izmed obetavnih možnih virov le-teh za proizvodnjo biogoriva, kar bi predstavljalo zmanjšano porabo fosilnih goriv ter s tem manj izpustov škodljivih odpadkov v okolje. V diplomski nalogi smo raziskali vpliv temperature na produkte reduktivne depolimerizacije organosolv lignina. Izvedli smo reduktivno depolimerizacijo pri temperaturi 225 °C, 250 °C in 275 °C. Karakterizacijo produktov smo izvedli s spektroskopijo z nuklearno magnetno resonanco, velikostno izključitveno kromatografijo in plinsko kromatografijo z masno spektrometrijo. Analize produktov so pokazale, da je najboljša primerna temperatura depolimerizacije 275 °C. Pri tej temperaturi smo dobili največji izkoristek monomerov, ki znaša 5,69 %, izkoristek oligomerov 49,47 % in izkoristek depolimerizacije 55,16 %. Največji delež monomernih komponent 3,69 % predstavlja 2-metoksi-4-propilfenol.

Ključne besede:

Lignin, izolacija, depolimerizacija, karakterizacija, temperatura.

SUMMARY

Effect of temperature on the distribution and properties of products of reductive depolymerization of lignin, a source of valuable bio-based phenolic compounds

Lignin is a macromolecule with an aromatic structure and is one of the components of biomass. Its main sources are wood, corn, straw, paper, agricultural and forestry residues and the like. Since lignin is a renewable polymer rich in phenolic compounds, it is one of the promising possible sources of these for the production of biofuel, which would represent a reduced consumption of fossil fuels and thus less release of harmful waste into the environment. In the diploma thesis, we investigated the effect of temperature on the products of reductive depolymerization of organosolv lignin. Reductive depolymerization was performed at temperatures of 225 °C, 250 °C and 275 °C. The characterization of the products was carried out by nuclear magnetic resonance spectroscopy, size exclusion chromatography and gas chromatography with mass spectrometry. Product analyzes showed that the best suitable depolymerization temperature is 275 °C. At this temperature, we obtained the maximum yield of monomers, which is 5,69 %, yield of oligomers 49,47 % and the yield of depolymerization is 55,16 %. The largest proportion of monomeric components, 3.69%, is represented by 2-methoxy-4-propylphenol.

Keywords:

Lignin, isolation, depolymerization, characterization, temperature.

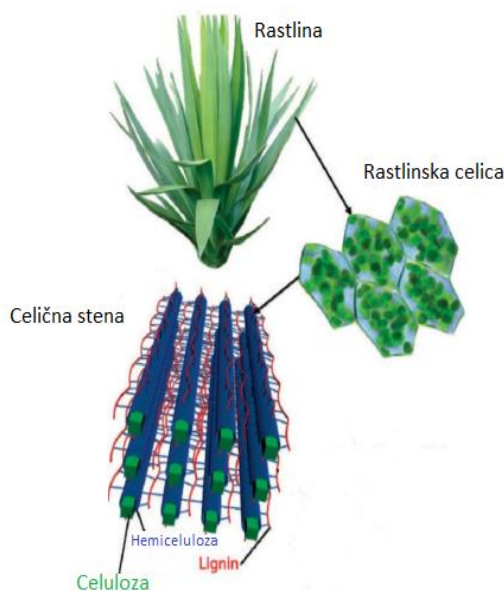
KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji, hipoteze in omejitve	2
1.2	Metode dela	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Lignin	3
2.1.1	Struktura lignina	3
2.2	Postopki izolacije lignina	5
2.3	Depolimerizacija lignina	6
2.3.1	Reduktivna depolimerizacija lignina	6
2.4	Tehnike karakterizacije produktov depolimerizacije	7
2.4.1	SEC-karakterizacija	7
2.4.2	GC-MS-karakterizacija	7
2.4.3	NMR-karakterizacija	8
3	EKSPERIMENTALNI DEL	10
3.1	Reduktivna depolimerizacija organosolv lignina	10
3.2	Karakterizacija produktov depolimerizacije lignina	14
3.2.1	SEC-analiza	14
3.2.2	GC-MS-karakterizacija	14
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	19
4.1	³¹ P NMR-analiza	19
4.2	GC-MS-analiza	20
4.3	SEC-analiza	27
5	SKLEP	28
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	29
	SEZNAM SLIK	31
	SEZNAM GRAFOV	32
	SEZNAM TABEL	33
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	34
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	35

1 UVOD

Fosilna goriva predstavljajo veliko količino organskih spojin – ogljikovodikov. Živimo v času, ko se poraba teh goriv za proizvodnjo izdelkov, energijo in druge namene neprestano večja in s tem onesnažuje okolje z izpusti škodljivih stranskih produktov v ozračje ter z odlaganjem odpadnih produktov v okolico, zato je potrebno poiskati načine, s katerimi se bo potreba po uporabi neobnovljivih virov energije zmanjšala. Biomasa je vir naravnega polimera lignina, vira fenolnih spojin, ki jih lahko z metodami predelave pretvorimo v kemikalije, primerne za nadaljnjo uporabo za proizvodnjo biogoriv.

Biomasa, obnovljiv vir energije, je sestavljena iz rastlinskih živih organizmov. Najpogostejši viri lignocelulozne biomase so trava, koruza, slama, trsje, les, gozdarski in kmetijski ostanki, papir in komunalni odpadki. Večino njene sestave predstavljajo celuloza, hemiceluloza in lignin (slika 1). Naravni polimer celuloza je v naravi prisoten kot najbolj razširjena organska spojina. Je polisaharid, sestavljen iz dolgih verig glukoze, med sabo povezane z β -1,4 vezjo. Celuloza se največ uporablja v papirni industriji, za kompozite, embalažo in podobno. Hemiceluloza je polisaharid, ki ga najdemo v celični steni rastlin. Njena vloga je pomoč celulozi pri krepitvi celične stene. Uporablja se v proizvodnji biogoriv in izdelkov na biološki osnovi. Zadnja glavna sestavina biomase je lignin, ki v celični steni varuje celulozo in hemicelulozo pred razgradnjo, celici nudi oporo in ji daje trdnost [1–3].



Slika 1: Glavne sestavne komponente biomase [1]

Da lahko iz lignina pridobimo kemikalije z dodano vrednostjo, ga moramo izpostaviti trem pomembnim procesom obdelave. Ti so izolacija, depolimerizacija ter izboljšava pridobljenih kemikalij. Izolacija je postopek, s katerim iz večkomponentne snovi

pridobimo samo eno komponento. Poznamo več načinov izvedbe, nekateri od teh so postopka Kraft in Organosolv ter lignosulfonatni postopek. Struktura lignina je odvisna od vrste izolacije ter vrste depolimerizacije. Depolimerizacija je proces cepitve na manjše enote – monomere. S samo eno vrsto depolimerizacije lahko iz različnih tipov lignina pridobimo različne monomerne produkte. Glavni produkti depolimerizacije lignina, izoliranega po postopku Organosolv, so fenolne spojine, primerne za procese pridobivanja biogoriva [4,5].

Karakterizacija lignina je pomemben analizni postopek, saj se njegova sestava glede na izvor in tip razlikuje. Spektroskopija z nuklearno magnetno resonanco (NMR-spektroskopija), velikostno izključitvena kromatografija (SEC) in plinska kromatografija z masno spektrometrijo (GC-MS) je le nekaj načinov, s katerimi lahko dobimo vpogled v strukturo, molekulsko maso in velikost najenostavnejših enot lignina [6].

1.1 Cilji, hipoteze in omejitve

Glavni cilj diplomske naloge je spoznati vpliv temperature na porazdelitev in lastnosti produktov reduktivne depolimerizacije lignina. S tem bi lahko predvideli, pri kateri temperaturi bi bil izkoristek monomernih produktov največji. Poleg glavnega cilja smo si zadali še sprotne cilje, ki so izolacija lignina iz biomase, izvedba reduktivne depolimerizacije lignina pri treh različnih temperaturah ter karakterizacija pridobljenih monomernih in oligomernih produktov.

Postavili smo dve domnevi diplomskega dela. Predvidevamo, da je katalizator Ni/C učinkovit za pridobivanje oligomernih produktov lignina nizke molekulske mase in da bo pri višji temperaturi depolimerizacije izkoristek produktov večji.

Zapleti med izvajanjem eksperimentalnega dela so možni pri izolaciji in depolimerizaciji, kjer lahko pride do nizkih izkoristkov produktov. Pri frakcioniranju pa lahko pride do slabe ali neuspešne ločitve oligomernih produktov.

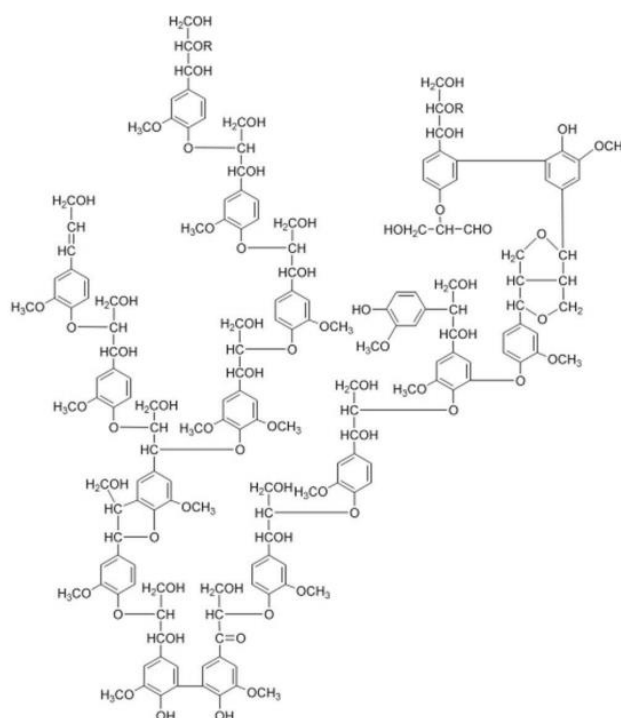
1.2 Metode dela

Pred začetkom izvedbe eksperimentalnega dela smo raziskali in preučili literaturo na temo lignina, njegove izolacije ter depolimerizacije. Nato smo lignin izolirali iz biomase s postopkom Organosolv, ga reduktivno depolimerizirali pri treh različnih temperaturah, njegove produkte pa karakterizirali z uporabo tehnik NMR-spektroskopije, GC-MS spektrometrije ter SEC-kromatografije. Oligomerne produkte smo frakcionirali in jih karakterizirali. Na koncu smo ovrednotili vpliv temperature na izkoristke in strukturne spremembe produktov.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Lignin

Lignin je makromolekula, za katero je značilna aromatska struktura (slika 2). Je drugi najpogostejši, obnovljivi polimer, ki ga najdemo v naravi. V rastlinski celici ima vlogo veziva, saj varuje celulozo in hemicelulozo pred razgradnjo, hkrati pa celici zagotavlja trdnost ter ji nudi strukturno podporo. Njegov delež v biomasi predstavlja 15 masnih % do 30 masnih %. Obstajajo trije razredi, s katerimi se loči vrsta lignina. Ti so lignin trdega lesa, lignin mehkega lesa ter lignin enoletnih rastlin. Pod trdi les ali kritosemenke uvrščamo rastline, ki cvetijo in imajo v plodovih semena. Najpogostejša skupina mehkega lesa ali golosemenk so iglavci. Ti imajo največjo vsebnost lignina. Zadnja skupina so enoletnice, rastline, katerih razvoj je opravljen v isti vegetacijski dobi. Primer enoletne rastline je koruza [1].



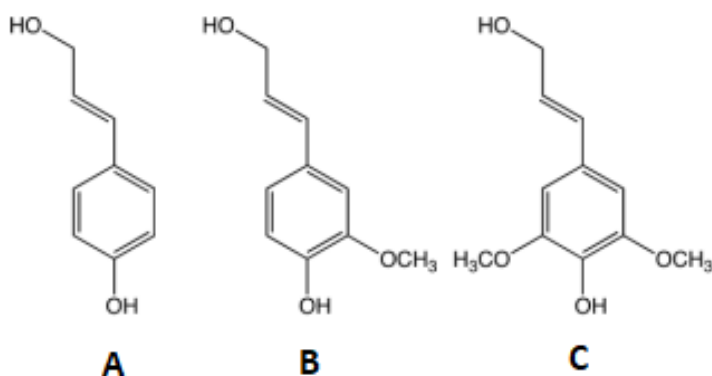
Slika 2: Struktura lignina [7]

Lignin se kot aromatska spojina uporablja pri proizvodnji lepil in smol kot nadomestek reaktivnih komponent ter kot polnilo z nizko cenovno vrednostjo v kompozitih. Kot vir fenolnih spojin pa pomeni priložnost za pridobivanje okolju prijazne bioenergije [7].

2.1.1 Struktura lignina

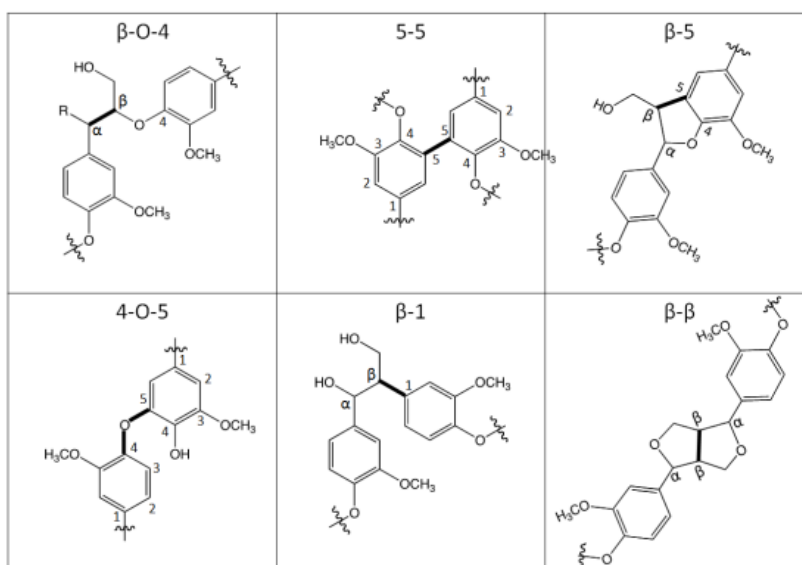
Lignin ima amorfno, zapleteno tridimenzionalno strukturo mreže. Je dolga veriga ponavljajočih se monomerov, imenovanih monolignoli. Glavne ponavljajoče enote lignina so p-kumaril alkohol, koniferil (gvajacil) alkohol in sinapil alkohol. Razlika med

njimi je v prisotnosti in položaju metoksi skupin. Prevladujoči monomer lignina mehkega lesa je koniferil alkohol, medtem ko sta v ligninu trdega lesa koniferil alkohol in sinapil alkohol. V ligninu iz enoletnih rastlin pa so v večini vse glavne monomerne enote. Strukture monomerov lignina so predstavljene na sliki 3. Ta polimer je predmet raziskav že vrsto let, saj s svojo kompleksno zgradbo vzbuja zanimanje veliko znanstvenikom. Na strukturo lignina vpliva več dejavnikov, nekateri od teh so vrsta biomase, iz katere je pridobljen, pogojev zunanjega okolja in vrste izolacije. Struktura monomerov pa je odvisna tudi od tipa depolimerizacije. Z enim načinom procesa lahko iz različnih vrst lignina pridobimo različne monomerne produkte [1,8].



Slika 3: Strukture monolignolov: *p*-kumaril alkohol (A), koniferil alkohol (B) in sinapil alkohol (C) [1]

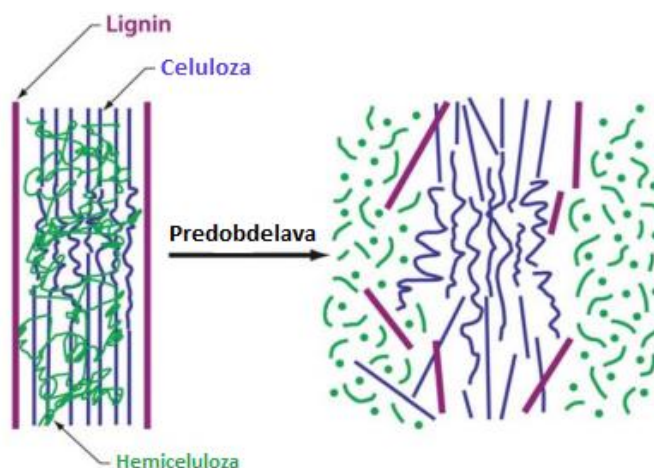
Najpogostejši vezi, ki se v strukturi lignina pojavita, sta etrska vez β -O-4 in C-C vez. Ostale povezave, vidne na sliki 4, so β -5 (feil kumaran), 5-5, β - β (rezinolna vez) in 4-O-5 (diaril eter), ki jih najdemo v manjšem deležu [1].



Slika 4: Najpogostejše povezave med monolignoli [1]

2.2 Postopki izolacije lignina

Izolacija lignina je postopek, s katerim se iz biomase izloči posamezne komponente. Poznamo več metod ločevanja. Lahko jih razdelimo na metode brez žvepla in tiste, ki vsebujejo žveplo. Postopek Kraft in lignosulfonatni postopek sta metodi s prisotnostjo žvepla, soda in postopek Organosolv pa žvepla ne vsebujeta. Princip izolacije je predstavljen na sliki 5 [1,9].



Slika 5: Izolacija lignina iz biomase [1]

Pri metodi Kraft je biomasa izpostavljena natrijevemu hidroksidu (NaOH) in natrijevemu sulfidu (Na_2S) pri temperaturi od $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ob koncu procesa so zaradi uporabljenih reagentov v ligninu prisotne različne nečistoče, med njimi tudi žveplo. Nečistoče preprečujejo ponovno ali nadaljnjo uporabo žvepla, kar pripomore k nabiranju velikih količin odpadnega žvepla. Pri procesu pridobivanja celuloze Kraft nastajajo ogromne količine lignina Kraft, katerega proizvodnje ne zmorejo v celoti uporabiti. Lignin, pridobljen s to vrsto izolacije, ima nizko molekulsko maso in visoko polidisperznost. Drugi postopek izolacije, pri katerem je prisotno žveplo, je lignosulfonatni proces. Biomasa se izpostavi žveplovim dioksidom (SO_2) in vodikovim sulfidom (H_2S) pri temperaturi okoli $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri tem nastanejo sulfonske kisline, ki se povežejo z ligninom in nastanejo lignosulfonati. Ta lignin je v vodi topen in ima visoko molekulsko maso [1,9].

Pri soda postopku se uporabljajo isti procesni pogoji kot pri izolaciji Kraft, kemikalija, ki se uporablja kot reagent, pa je NaOH. Soda lignin se uporablja za sinteze polimernih produktov in proizvodnjo fenolnih smol. Ker ta lignin ne vsebuje žvepla, se uporablja v proizvodnji hrane za živali. Izolacija Organosolv temelji na uporabi organskih topil. Prednost te metode je, da je sprememba strukture lignina po izolaciji zelo majhna, zaradi uporabljenih reagentov je okolju prijazen postopek, v strukturi lignina Organosolv pa ni prisotnega žvepla, zato je primeren za uporabo v bioproizvodnji. Ta lignin ima nizko molekulsko maso in nizko polidisperznost. Je dobro topen v organskih topilih in slabo topen v vodi [9].

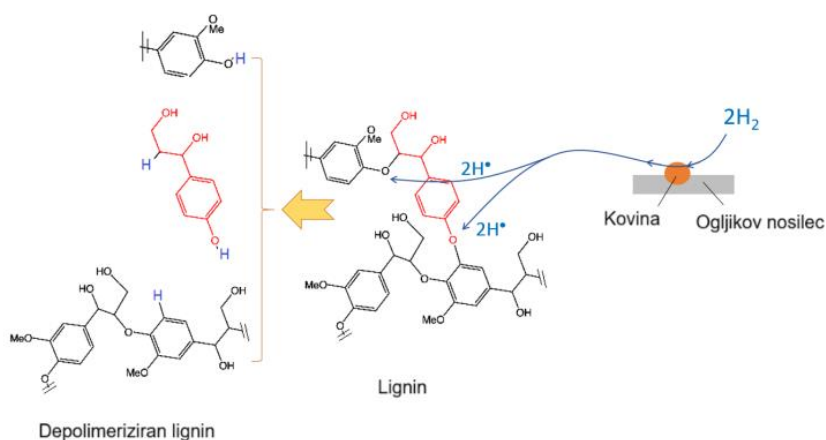
2.3 Depolimerizacija lignina

Depolimerizacija je reakcija, pri kateri se vezi v polimeru razcepijo, da nastanejo manjše monomerne enote. Kot že omenjeno, je lignin vir dragocenih fenolnih spojin, ki se lahko z nadaljnjimi procesi obdelave uporabijo za pridobivanje biogoriv. Ker je lignin dolga makromolekula z veliko molekulsko maso in razvejano strukturo, ga ni mogoče neposredno uporabiti za kemikalije. Ima nizko reaktivnost, ki pa jo lahko s postopki depolimerizacije zvišamo. Zaradi številnih raziskav različnih znanstvenikov obstaja več različnih metod depolimerizacije. Poznamo biološko metodo na podlagi encimov, metodo, ki temelji na uporabi toplote (piroliza) ter termokemične postopke, ki so izvedeni z uporabo toplote in kemikalij. Izmed omenjenih procesov je za izvedbo biološkega postopka potrebnega največ časa, piroliza pa je najhitrejši proces, saj se izvaja pri visokih temperaturah [10].

Termokemični postopki se delijo na hidrolitično, oksidativno in reduktivno depolimerizacijo. Hidrolitični način se izvaja v subkritični ali superkritični vodi z dodatkom katalizatorja. Pri oksidativni depolimerizaciji poteče oksidacija, kjer se vezi v ligninu razcepijo zaradi dodanih hidroksilnih skupin. Najpogostejši oksidanti za to vrsto depolimerizacije so kovinski oksidi, vodikov peroksid in nitrobenzen [10].

2.3.1 Reduktivna depolimerizacija lignina

Eden izmed termokemičnih postopkov razgradnje lignina na osnovne enote je reduktivna depolimerizacija. Postopek poteka pri temperaturi okoli 300 °C ob prisotnosti vodika, za katalizator pa se uporablja kovino (platina, rutenij, nikelj) na ogljiku kot nosilcu. Med procesom se etrske vezi v ligninu prekinajo in nastanejo monomerni in oligomerni produkti (slika 6). Vodik se k reakciji lahko dodaja od zunaj v obliki plina ali in situ (od znotraj) v obliki topila, ki reagira z reakcijsko zmesjo in ima vlogo donorja vodika. Nalogo topila najpogosteje izvaja mravljična kislina [8].



Slika 6: Reakcija reduktivne depolimerizacije lignina [8]

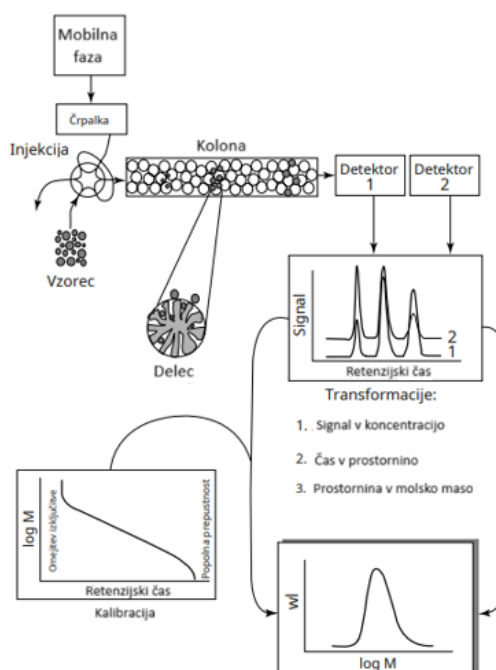
2.4 Tehnike karakterizacije produktov depolimerizacije

Karakterizacija je postopek, s katerim dobimo vpogled v strukturo, molekulsko maso in druge lastnosti komponent v analiziranem vzorcu. SEC, NMR in GC-MS so tehnike karakterizacije, ki se uporabljajo za analiziranje strukture in podrobnejši vpogled v sestavo lignina in njegovih produktov depolimerizacije.

2.4.1 SEC-karakterizacija

Velikostno izključitvena kromatografija je karakterizacijski postopek, s katerim določimo molekulsko maso komponente v vzorcu. Molekule so ločene glede na velikost. Detektor najprej izloči molekule z večjo molekulsko maso, na koncu pa tiste z manjšo. SEC se uporablja za analiziranje naravnih in sintetičnih polimerov, lipidov, proteinov in podobno [11].

Sistem je sestavljen iz mobilne faze, črpalke, kolone in detektorja (slika 7). Črpalka potisne mobilno fazo (topilo, ki raztopi vzorec) skozi sistem z enakomernim pretokom. Iгла odvzame del raztopine vzorca, ki se pomeša s topilom. V koloni se molekule ločijo glede na velikost. Detektor zazna ločitve v obliki signalov, ki se jih nato s pomočjo ustreznih programov preoblikuje v rezultate, iz katerih lahko razberemo molekulsko maso ločenih komponent v vzorcu [11].

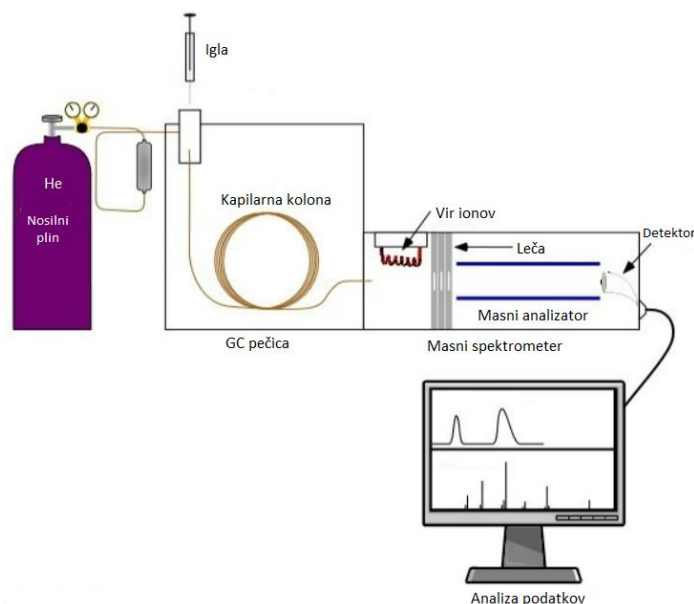


Slika 7: Prikaz SEC analize [11]

2.4.2 GC-MS-karakterizacija

Plinska kromatografija z masno spektrometrijo je tehnika, ki se uporablja za identifikacijo komponent v vzorcu. GC-MS se lahko uporablja za preučevanje tekočih,

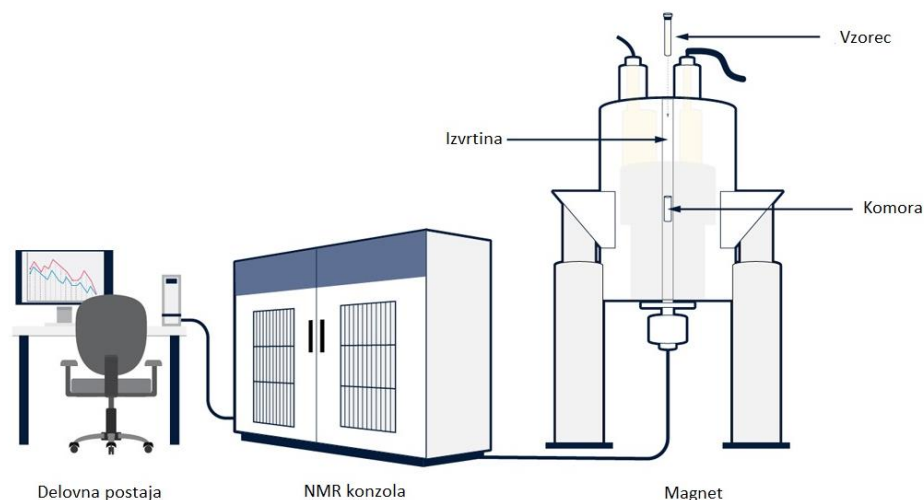
plinastih ali trdnih vzorcev. Spojine poganja inertni plin, kot je helij, vodik ali dušik. Rastopina vzorca se vbrizga v sistem, kjer se upari in z nosilnim plinom prenese na kromatografsko kolono. Vzorec gre skozi kolono in komponente, ki ga sestavljajo; so ločene na podlagi njihove interakcije s stacionarno fazo in nosilnim plinom. Zadnji del kolone gre skozi ogrevan prenosni vod in se konča na vhodu v vir ionov, kjer jih masni spektrometer ionizira in razdrobi z uporabo elektronskih ali kemičnih ionizacijskih virov. Ko so ioni ločeni, vstopijo v detektor, katerega izhod se ojača za povečanje signala. Čas, ki ga določena spojina potrebuje glede na vrelišče in polarnost, da preide skozi kolono do detektorja, se imenuje retenzijski čas. Detektor pošlje informacije v računalnik, ki zabeleži vse proizvedene podatke, pretvori električne impulze v vizualne prikaze in prikazuje na papirju. Pridobljeni podatki so v obliki različnih vrhov v plinskem kromatogramu in vsak vrh ustvari masni spekter, ki se uporablja za identifikacijo spojine. Z uporabo obsežnih in dostopnih knjižnic masnih spektrov je mogoče identificirati neznane spojine. Proces plinske kromatografije z masno spektrometrijo je prikazan na sliki 8 [12,13].



Slika 8: Shematski prikaz GC-MS procesa [12]

2.4.3 NMR-karakterizacija

Jedrska magnetna resonanca je karakterizacija, s katero si pomagamo pri podrobnejši raziskavi strukture in vezi vzorca. Je tehnika, ki povezuje zunanje radiofrekvenčno sevanje z jedri atomov. Ta povezava povzroči izmenjavo energije, ki privede spremembo v lastnostih jeder, imenovano jedrski vrtiljaj. Sestava NMR-spektrometrov se deli na 3 komponente. Te so superprevodni magnet, sonda in konzola ali elektronski sistem (slika 9) [14].



Slika 9: Glavne komponente NMR-spektrometra [14]

Magnet ustvarja močno magnetno polje, ki povzroči, da se jedrski vrtljaji atomov, prisotnih v vzorcu, poravnajo. Sestavljeni so iz superprevodnih materialov, ki delujejo pri zelo nizkih temperaturah, zato sistem potrebuje hlajenje in toplotno izolacijo. Vzorec se postavi v komoro in s tem pod vpliv magnetnega polja. Komora vsebuje magnetne tuljave, katerih vloga je zaznavanje in zbiranje NMR-signalov, ki jih vzorec oddaja. Elektronski sistem spektrometra nadzoruje vse pogoje in pridobiva vse podatke za NMR-spekter. Spekter vsebuje vrhove različnih velikosti, odvisno od kemijskega premika različnih atomskih jeder v vzorcu, ki poda informacijo o kemijski skupini znotraj molekule [14].

^{31}P NMR-spektroskopija je analizni postopek, s katerim pridobimo informacije o vsebnosti hidroksilnih skupin v vzorcu. Najpogosteje zaznane hidroksilne skupine so alifatske, siringil in gvajacil ter karboksilne skupine. Proces vključuje fosfilacijo hidroksilnih skupin v substratu s pomočjo ^{31}P reagenta, NMR-spektroskopsko analizo, obdelavo dobljenih podatkov in izračun količin hidroksilnih skupin v vzorcu [15].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Reduktivna depolimerizacija organosolv lignina

Postopek depolimerizacije smo izvedli na šestih paralelnih šaržnih reaktorjih znamke Parr. Reaktor smo očistili z etanolom in ga posušili z zrakom, da smo odstranili morebitne nečistoče. Reaktor smo skupaj z mešalčkom stehali in vanj dodali 1,75 g lignina, pridobljenega po postopku Organosolv, ter 0,35 g katalizatorja Ni/C (nikelj na ogljikovem nosilcu). Zmes smo premešali, ji dodali 35 mL čistega etanola ter ponovno premešali, da se je lignin raztopil. Reaktor smo zaprli z diagonalnim vijačenjem vijakov na pokrovu, da smo zagotovili enakomerno tesnjenje po celotni površini reaktorja in ga pripeli na napravo ter zategnili z viličastimi ključi. Vstavili smo tudi termočlen za merjenje temperature. Na sliki 10 je viden vstavljen reaktor v ogrodje naprave.



Slika 10: Reaktor, pripet na ogrodje naprave Parr

Da smo odstranili prisoten zrak v reaktorju, smo le-tega prepihali z dvajsetimi bari dušika. Postopek smo izvedli 3 x, slednjič smo dušik pustili v sistemu 15 minut, s čimer smo preverili, da reaktor ne pušča. Dodatna pomoč pri preverjanju tesnjenja je bila milnica Snoop, ki smo jo nakapljali na mesta navojev, kjer je bila možnost izhajanja plina. Postopek prepihanja smo ponovili še z vodikom. Tlak vodika smo po testu nastavili na 10 barov, temperaturo reakcije pa na 225 °C. Zapisali smo si začetni tlak in temperaturo v reaktorju. Pri doseženi temperaturi 225 °C se je začela reakcija, ki je potekala 4 h. Po pretečenem času smo reaktor ohladili v ledeni kopeli. Depolimerizirano zmes smo prefiltrirali in jo prečistili s čistim etanolom (slika 11). Reaktor smo pustili v digestoriju, da se je posušil, in ga ponovno stehali.



Slika 11: Filtriran depolimeriziran lignin

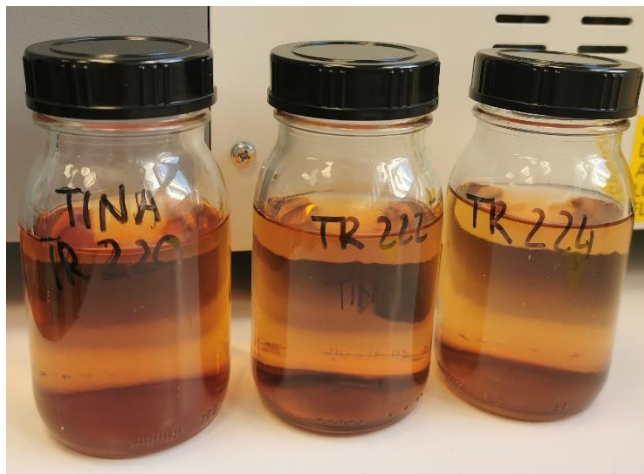
Trdni ostanek smo prenesli v predhodno stehtano epruveto, tekočino pa v merilni valj in ji dolili etanol do volumna 52,5 mL. 1 mL tekočine smo odvzeli za analizo GC-MS. Sledila je precipitacija oligomerov (slika 12) tako, da smo ostalemu volumnu dodali destilirano vodo v razmerju 1 : 3. Čašo smo pokrili z aluminijasto folijo in jo postavili v hladilnik čez noč.



Slika 12: Precipitacija oligomerov

Druga depolimerizacija je potekala pri temperaturi 250 °C, tretja pa pri temperaturi 275 °C. Po depolimerizacijah smo ponovili postopek filtriranja ter precipitacije.

Pri postopku centrifugiranja smo za vsak depolimeriziran lignin stekali dve centrifugirni epruvetki in vanju nalili precipitiran lignin ter ga centrifugirali pri temperaturi 20 °C, 9700 obratih na minuto, s časom trajanja 10 minut. Monomerne enote (slika 13) smo odlili ter ponovno nalili lignin. Postopek smo ponavljali, dokler nismo porabili vse tekočine. Oligomere lignina smo nato 3 x centrifugirali z destilirano vodo. Slika 14 prikazuje oligomere lignina po centrifugiranju.

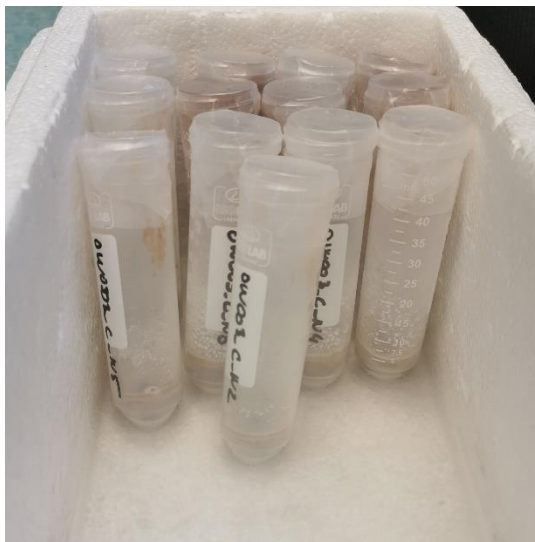


Slika 13: Monomeri lignina po centrifugiranju



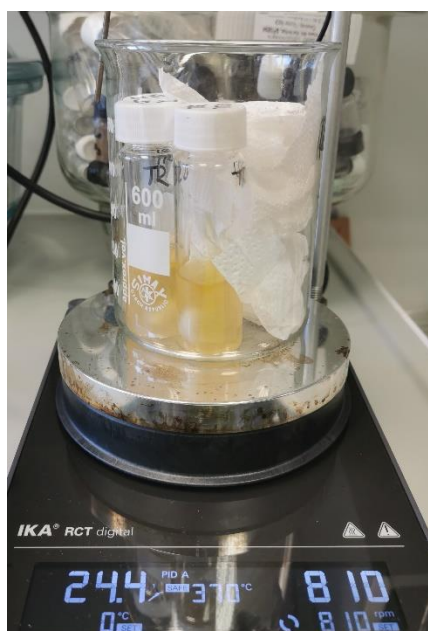
Slika 14: Centrifugirani oligomeri (epruvetki desno)

Po centrifugiranju smo oligomere lignina zamrznili v tekočem dušiku (slika 15) in jih postavili v napravo BenchTop Pro, ki je vzorce posušila pod vakuumom pri -51 °C. Postopek smo ponovili 2 x. Po sušenju smo vzorce ponovno stekali in izračunali delež oligomerov, pridobljenih iz lignina, ter delež trdnega ostanka.



Slika 15: Zamrznjeni oligomeri lignina

Zadnji postopek pri depolimerizaciji lignina je ekstrakcija monomerov z etilacetatom. Vzorce smo prefiltrirali v vijalke in jih koncentrirali pri tlaku 10 mbar 4 ure, da je izhlapela približno tretjina vzorca. 10 mL vsakega prefiltriranega vzorca smo prenesli v manjšo vijalko z mešalčkom in mu dodali 5 mL etilacetata. Vzorce smo pustili mešati čez noč pri 810 obratih na minuto, da sta se fazi ločili (slika 16). Nastali sta dve fazi, zgornja faza monomerov in spodnja faza etilacetata in etanola. Z injekcijsko iglo smo monomerno fazo odvzeli ter jo prefiltrirali v manjšo vijalko. Enako smo storili z ostalimi vzorci. Vzorce smo nato shranili v hladilnik.



Slika 16: Ekstrakcija monomerov z etilacetatom

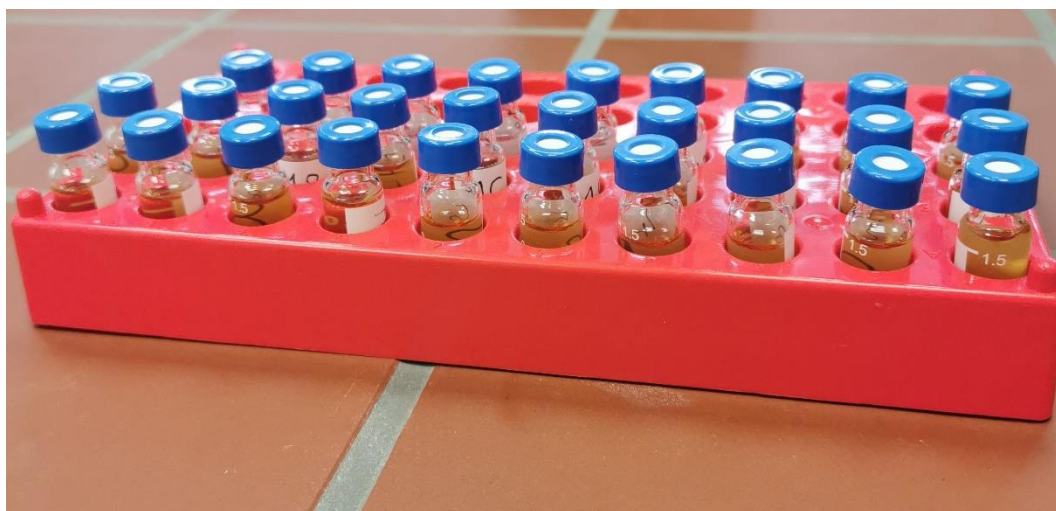
3.2 Karakterizacija produktov depolimerizacije lignina

Produkte treh depolimerizacij, pri temperaturi 225 °C, 250 °C in 275 °C, smo karakterizirali s SEC-, NMR- in GC-MS-analizo.

3.2.1 SEC-analiza

Analizo velikostno izključitvene kromatografije smo izvedli na napravi UltiMate 3000, ki se uporablja tudi za analizo HPLC (visokoizključitvena tekočinska kromatografija). Pred začetkom izvedbe smo ustrezno pripravili vzorce za analizo.

Zatehtali smo 2 mg vzorcev lignina ter šestih standardov, ki imajo znano molekulsko maso. Natehtanim vzorcem in standardom smo dodali 2 mL čistega etanola in pustili čez noč, da so se komponente raztopile. 1,5 mL raztopin smo nato prefiltrirali v vijalko, primerno za SEC-analizo. Vzorci in standardi so prikazani na sliki 17.



Slika 17: Pripravljene vzorce in standardi za SEC-analizo

Pred analizo smo v napravo vstavili ustrezno kolono in nastavili potrebne začetne pogoje. Napravo smo prečistili s čistilno komponento izopropanolom in nato še z mobilnim topilom THF (tetrahidrofuran). Vzorce in standarde smo postavili vsakega na zanj določeno mesto in začeli z meritvami. Po končanih meritvah smo napravo ponovno prečistili z izopropanolom, da smo odstranili morebitne nečistoče. V programu smo pripravili umeritveno krivuljo, z znanimi molekulskimi masami standardov, s katero smo si pomagali pri analiziranju rezultatov vzorcev.

3.2.2 GC-MS-karakterizacija

Analizo GC-MS smo izvedli na napravi GCMS-QP2010 Ultra. Standardi, ki smo jih uporabljali za analizo, so: 2-metoksi-4-metilfenol, 2-metoksi-4-propilfenol, siringol in acetosiringon. Kot topilo smo uporabili etilacetat (EtAc) in etanol (EtOH); slednje le za ligninske vzorce, odvzete pred ekstrakcijo. Pred pripravo raztopin smo izračunali mase

in volumne standardov ter topil, potrebne za pripravo raztopin določenih koncentracij. Za izračun mas in volumnov smo uporabili enačbo 1.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1),$$

pri čemer je:

- ρ - gostota (kg/m^3),
- m - masa (kg),
- V - volumen (m^3).

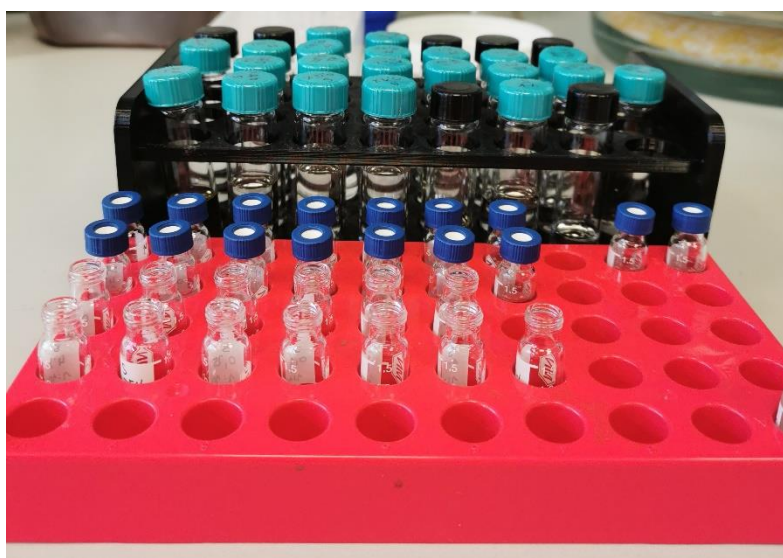
Za izračun volumnov razredčenih raztopin smo uporabili enačbo 2.

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2 \quad (2),$$

pri čemer je:

- c_1 - koncentracija začetne raztopine (%),
- V_1 - volumen začetne raztopine (L),
- c_2 - koncentracija končne raztopine (%),
- V_2 - volumen končne raztopine (L).

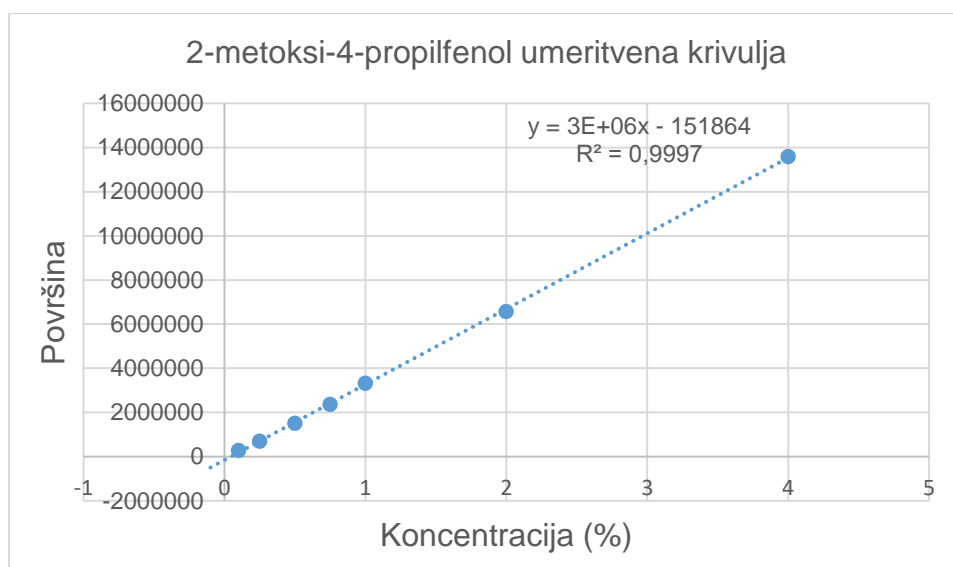
Pripravili smo 4 %-, 0,75 %-, 0,25 %- in 0,1 %-raztopine standardov z volumnom 5 mL. Nato smo z redčenjem 4 %-raztopin pripravili 2 %- in 1 %-raztopine ter iz 0,75 %-raztopin pripravili 0,5 %-raztopine. Vse pripravljene raztopine smo dodatno redčili v razmerju 1 : 10, tako da smo odpipetirali 100 μL raztopine in 900 μL etilacetata. Redčenje smo izvedli tudi z depolimeriziranimi vzorci lignina. Pri vzorcih depolimeriziranega lignina, ki smo jih odvzeli po filtriranju z nučo, smo kot topilo uporabili etanol, vzorce depolimeriziranega lignina po ekstrakciji pa smo redčili z etilacetatom.



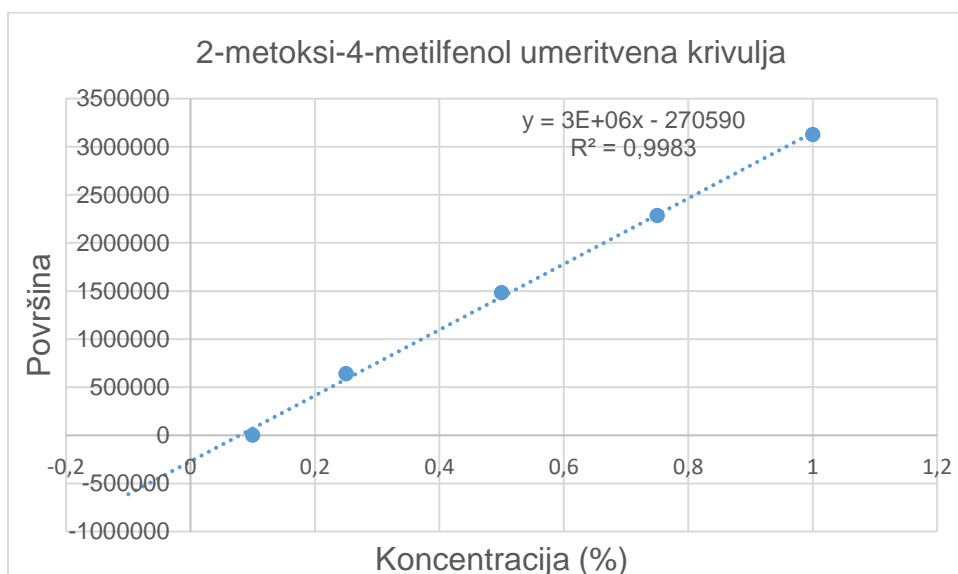
Slika 18: Raztopine standardov in vzorcev, pripravljene za analizo GC-MS

Pripravljene raztopine (slika 18) smo nato vstavili v napravo na določeno mesto ter pozicije zapisali v program. Nastavili smo tudi metodo in vse potrebne nastavitve za zagon analize. Analiza se je začela samodejno po končani predhodni analizi.

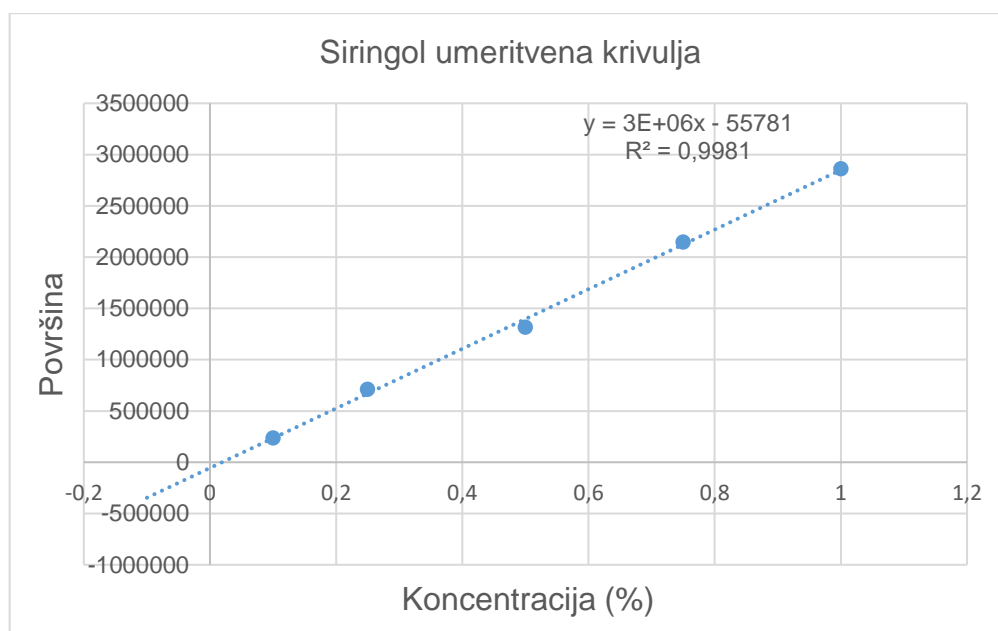
Po končani GC-MS-analizi smo pričeli z integracijo zaznanih vrhov. Rezultat integracije so površine vrhov zaznanih komponent vzorcev. Površine standardnih komponent smo uporabili za pripravo umeritvenih krivulj standardov (od grafa 1 do grafa 4 so predstavljene umeritvene krivulje standardnih komponent), s pomočjo katerih smo izračunali točne koncentracije le-teh v vzorcih. Za lažjo preglednost smo izbrali 25 komponent, ki smo jim z enačbo 3 izračunali relativno površino.



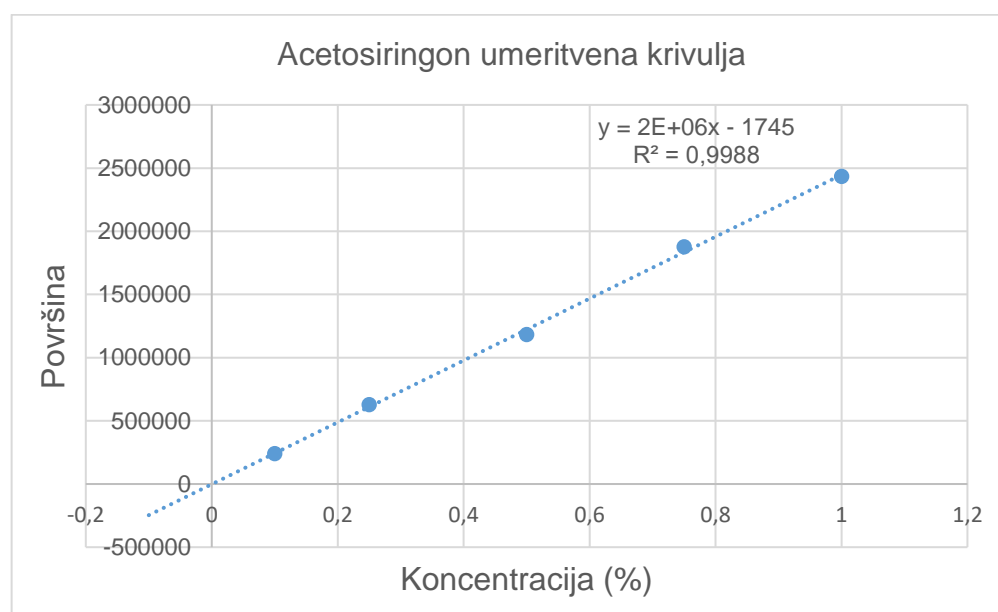
Graf 1: Umeritvena krivulja standardne komponente – 2-metoksi-4-propilfenol v etilacetatu



Graf 2: Umeritvena krivulja standardne komponente – 2-metoksi-4-metilfenol v etilacetatu



Graf 3: Umeritvena krivulja standardne komponente – siringol v etilacetatu



Graf 4: Umeritvena krivulja standardne komponente – acetosiringon v etilacetatu

$$\text{relativna površina} = \frac{A}{A_2} \quad (3),$$

pri čemer je:

- A - površina komponente (I),
- A₂ - skupna površina komponent (I).

Za izračun mas monomernih komponent smo uporabili enačbo 4. S pomočjo enačbe 5 smo izračunali izkoristek monomernih komponent na podlagi začetne mase lignina pred depolimerizacijo.

$$m (\textit{komponente}) = W \times \rho \times V \quad (4),$$

pri čemer je:

- m - masa komponente (g),
- W - masni delež komponente (/),
- ρ - gostota raztopine (g/mL),
- V - volumen raztopine (mL).

$$\eta = \frac{m(B)}{m(AB)} \times 100 \% \quad (5),$$

pri čemer je:

- η - izkoristek (%),
- m_B - masa komponente (g),
- m_{AB} - masa lignina (g).

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

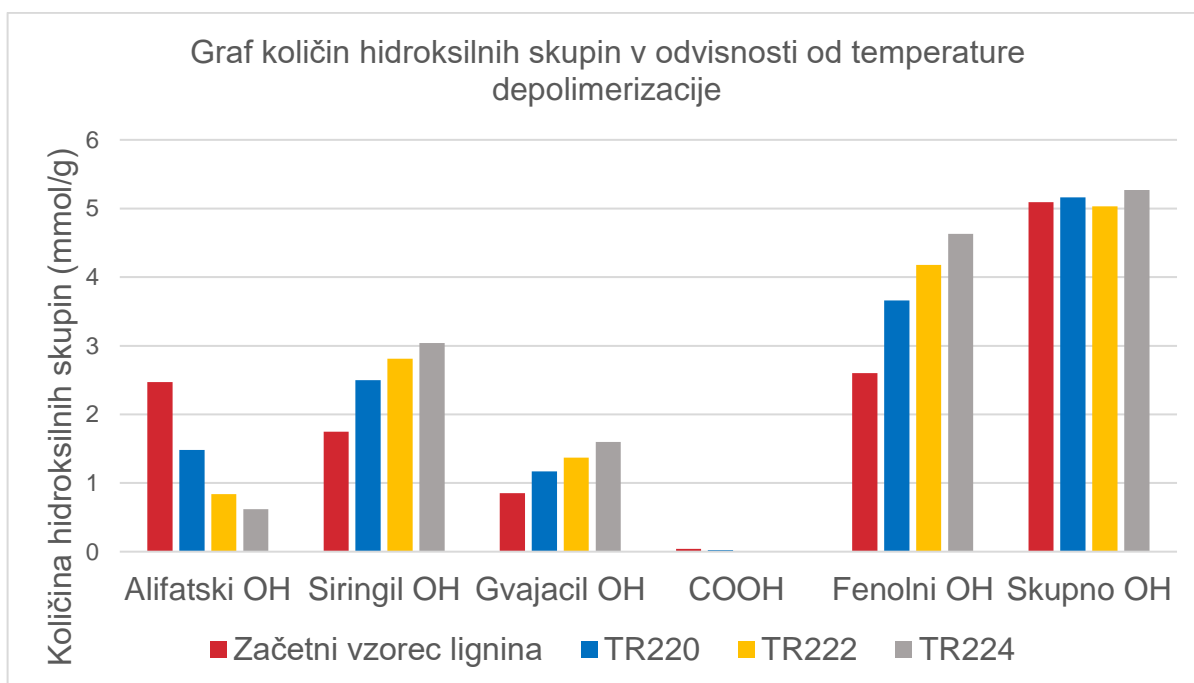
V eksperimentalnemu delu smo proces reduktivne depolimerizacije izvedli pri treh različnih temperaturah (tabela 1), da bi določili vpliv le-te na končne produkte depolimerizacije lignina. S karakterizacijskimi metodami smo pridobili vpogled v strukturne spremembe monomernih produktov depolimerizacij glede na temperaturo.

Tabela 1: Temperature depolimerizacij

Oznaka vzorca	Temperatura depolimerizacije (°C)
TR220	225
TR222	250
TR224	275

4.1 ³¹P NMR-analiza

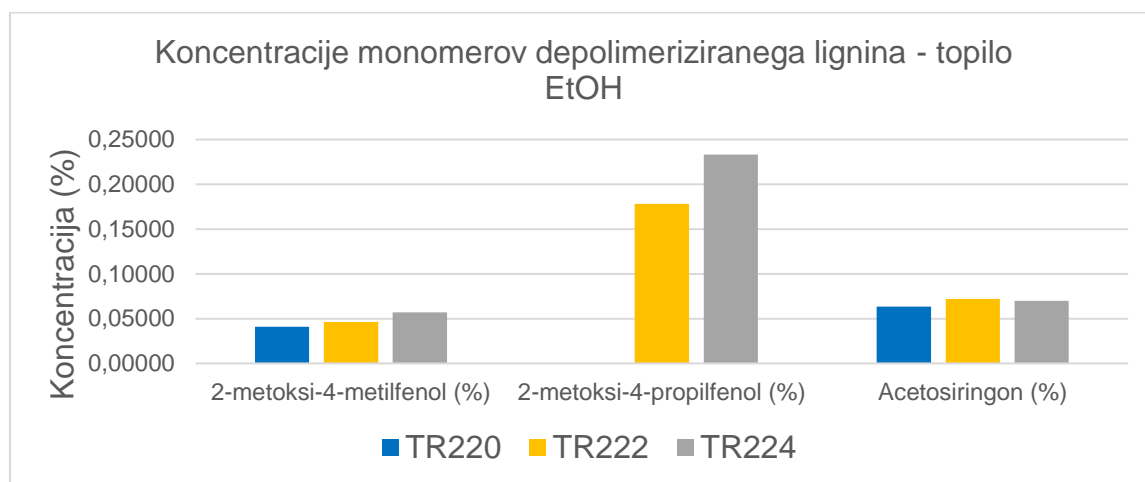
Rezultati ³¹P NMR-analize prikazujejo količinsko vsebnost hidroksilnih skupin (OH) v vzorcu pri treh različnih temperaturah depolimerizacije. V vzorcih so zaznane alifatske OH, siringilne OH in gvajacilne OH ter karboksilne skupine. Z grafa 5 je razvidno, da se vsebnost siringilnih in gvajacilnih OH v vzorcih s temperaturo depolimerizacije povečuje, količina alifatskih hidroksilnih skupin pa zmanjšuje. Največja prisotnost hidroksilnih skupin v vzorcih je siringilnih, najmanj pa alifatskih OH ter karboksilnih skupin.



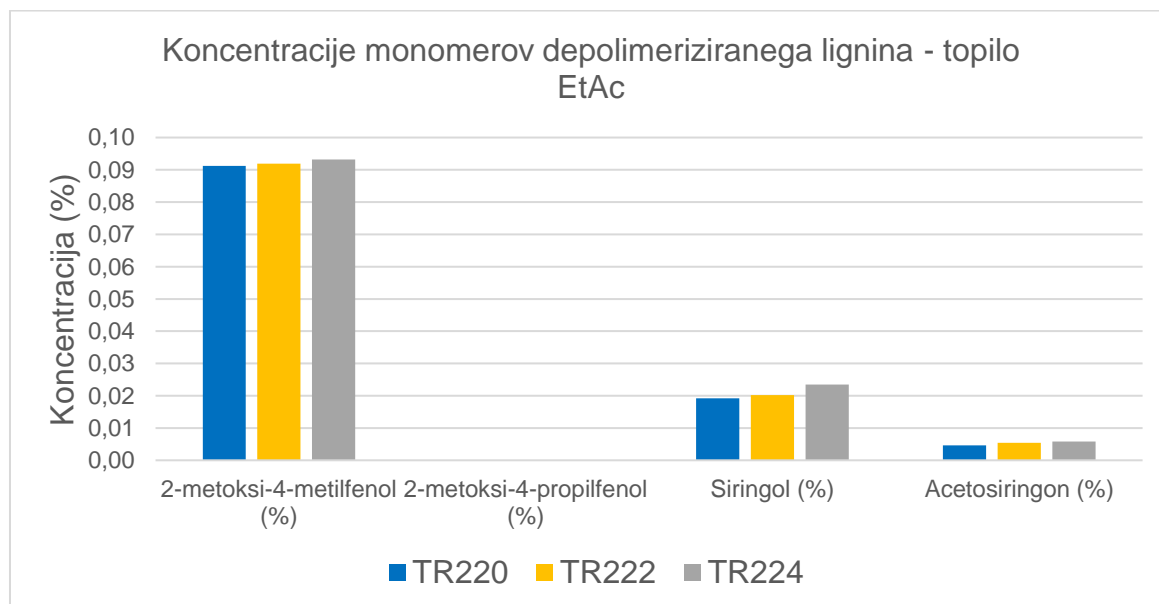
Graf 5: Rezultati ³¹P NMR-tehnike – prikaz količin hidroksilnih skupin v odvisnosti od temperature depolimerizacije

4.2 GC-MS-analiza

Z GC-MS-karakterizacijsko tehniko smo ugotovili, katere monomerne komponente so po depolimerizaciji prisotne v vzorcih lignina. Standardnim komponentam depolimeriziranega lignina smo s pomočjo umeritvenih krivulj izračunali točne koncentracije v posameznem vzorcu pred ekstrakcijo in po njej, prikazane z grafoma 6 in 7. Iz grafov je razvidno, da je največja koncentracija monomerov v vzorcu TR224, kar pomeni pri najvišji temperaturi depolimerizacije 275 °C. Višjo koncentracijo komponent smo izračunali v vzorcih pred ekstrakcijo z etilacetatom. Koncentracije siringola pred ekstrakcijo nismo izračunali, saj nismo imeli umeritvene krivulje za to komponento.



Graf 6: Koncentracije monomerov depolimeriziranega lignina – topilo EtOH

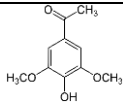
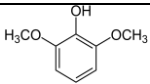
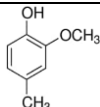
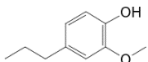
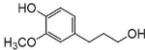
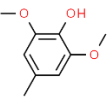
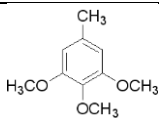
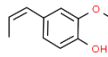
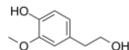


Graf 7: Koncentracije monomerov depolimeriziranega lignina – topilo EtAc

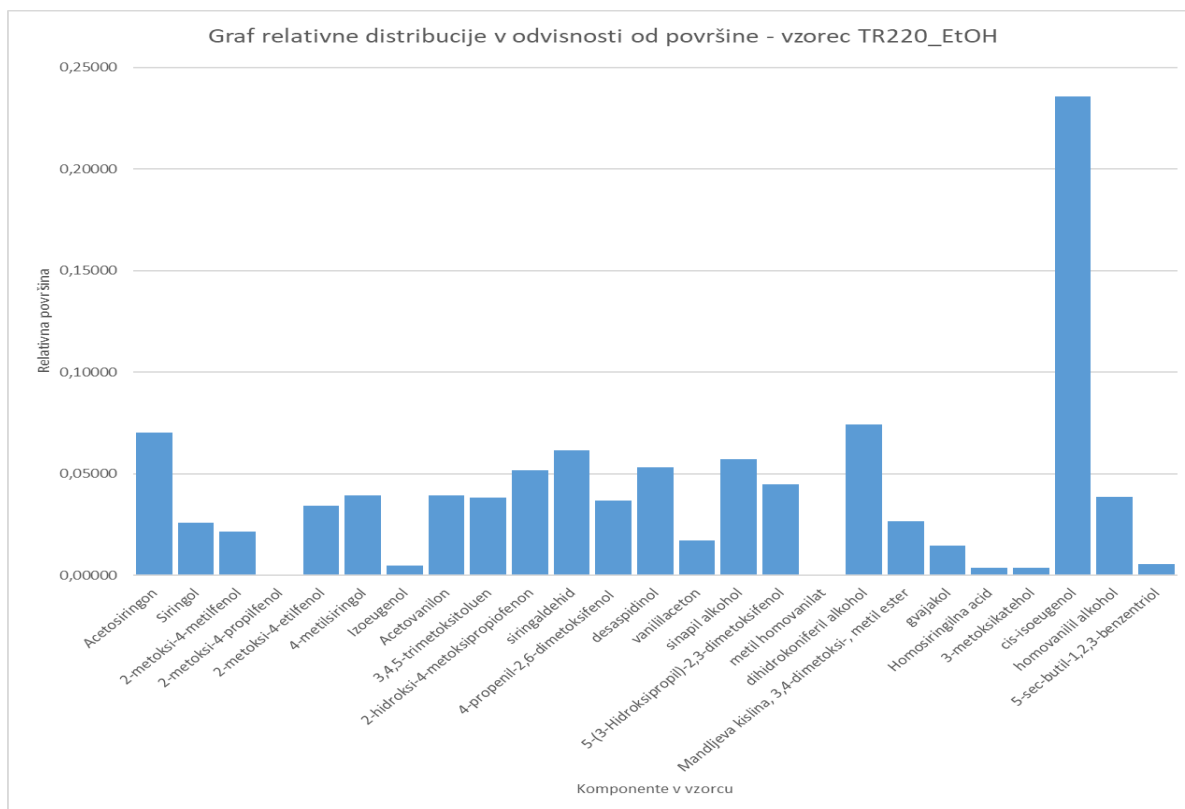
Zaradi boljše preglednosti nad dobljenimi rezultati analize smo izbrali 25 zaznanih komponent (tabela 2) s podobno aromatsko strukturo ter jim na podlagi njihovih površin

izračunali relativno površino. Zaznane komponente v vzorcih vsebujejo v večini gvajacilne in siringilne enote, značilne za lignin listavcev. Strukture nekaterih komponent so prikazane v tabeli.

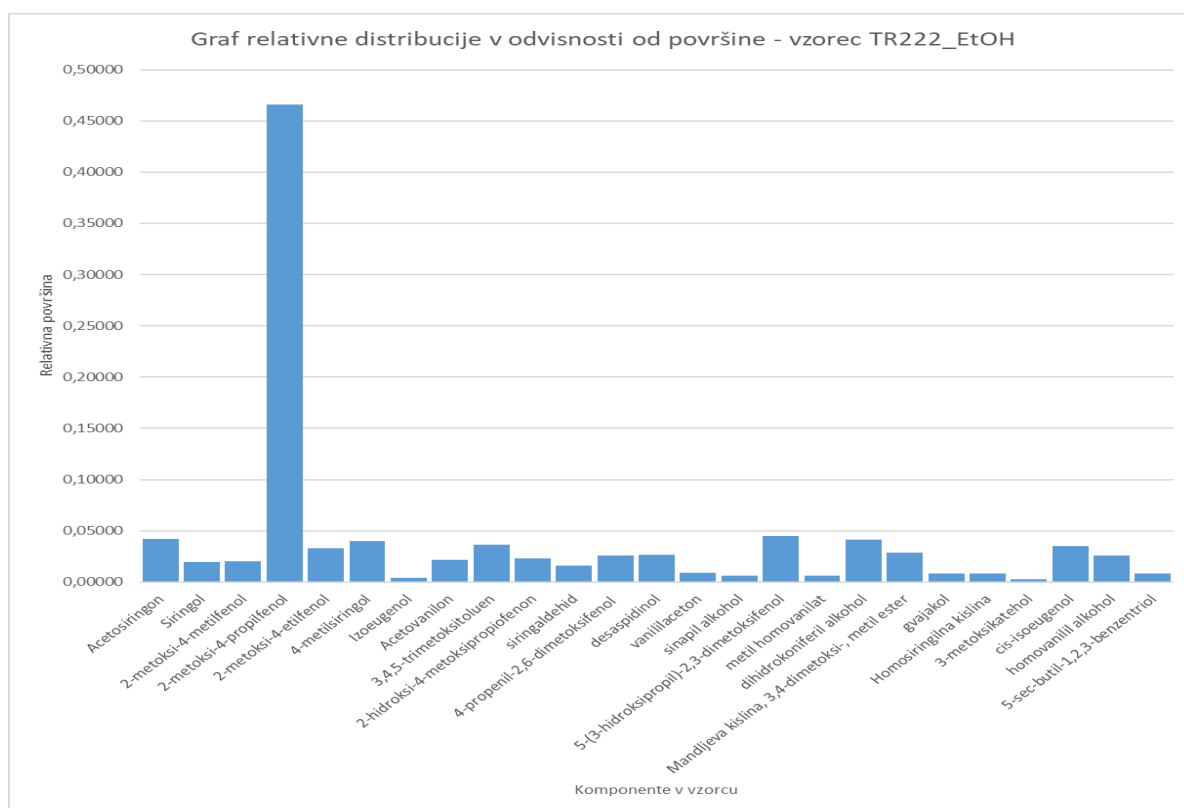
Tabela 2: Izbrani produkti depolimeriziranih vzorcev lignina [16]

Produkti depolimeriziranih vzorcev		
Acetosiringon		vanililaceton
Siringol		sinapil alkohol
2-metoksi-4-metilfenol		5-(3-hidroksipropil)-2,3-dimetoksifenol
2-metoksi-4-propilfenol		metil homovanilat
2-metoksi-4-etilfenol		
4-metilsiringol		Mandljeva kislina, 3,4-dimetoksi-, metil ester
Izo Eugenol		gvajakol
Acetovanilon		Homosiringilna kislina
3,4,5-trimetoksitoluen		3-metoksikatehol
2-hidroksi-4-metoksi-propiofenon		
siringaldehid		
4-propenil-2,6-dimetoksifenol		5-sec-butyl-1,2,3-benzentriol
desaspidinol		

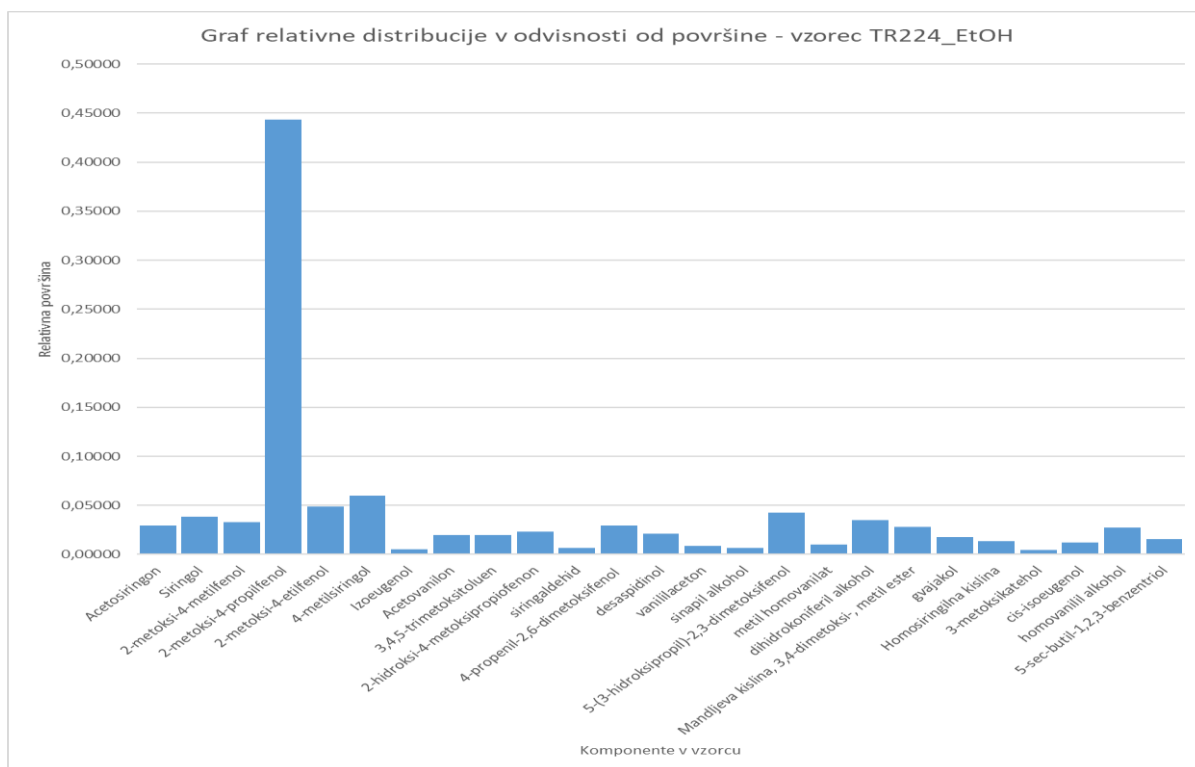
Na podlagi sledečih grafov (graf 8, graf 9, graf 10, graf 11, graf 12, graf 13) smo ugotovili, da je pri vzorcih z višjo temperaturo depolimerizacije zaznanih več površin komponent ne glede na to, ali je vzorec bil vzet pred ekstrakcijo ali po njej, kar pomeni, da smo pri temperaturi 275 °C pridobili več monomernih komponent lignina. Ekstrakcija z etilacetatom pa je pripomogla k večji zaznani površini komponent.



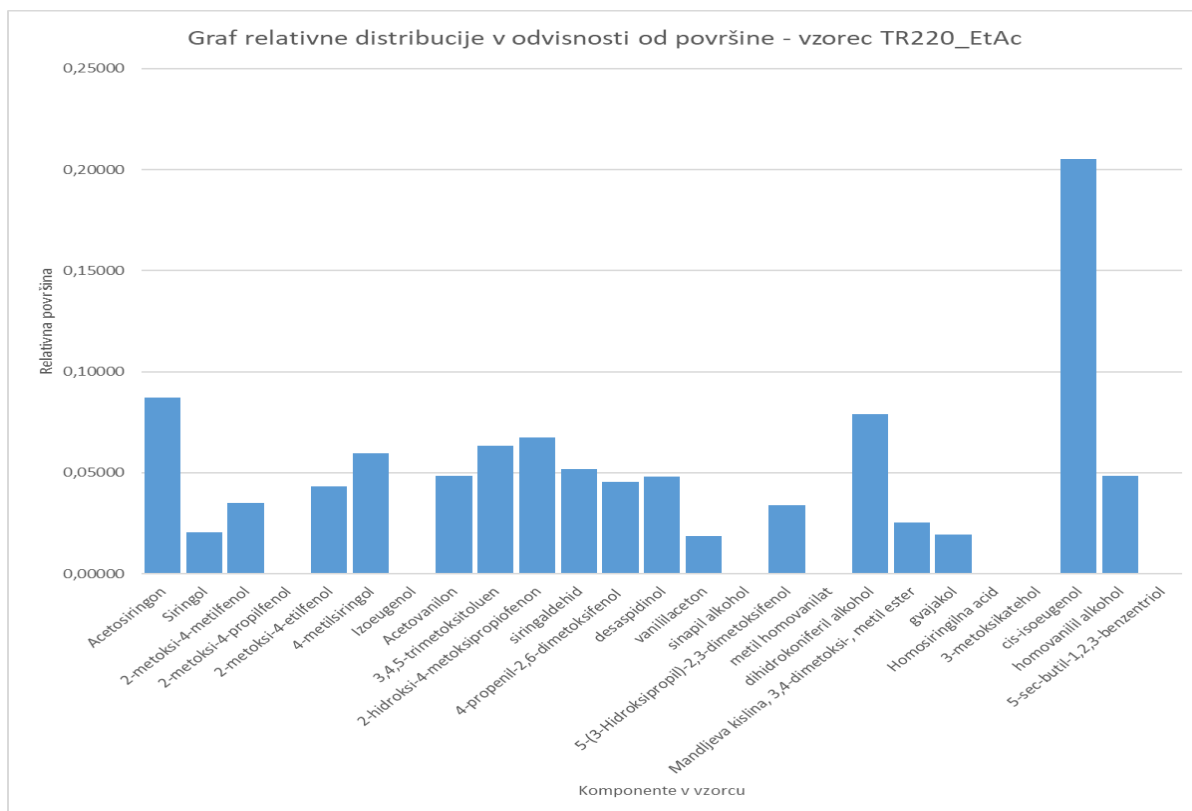
Graf 8: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR220_EtOH



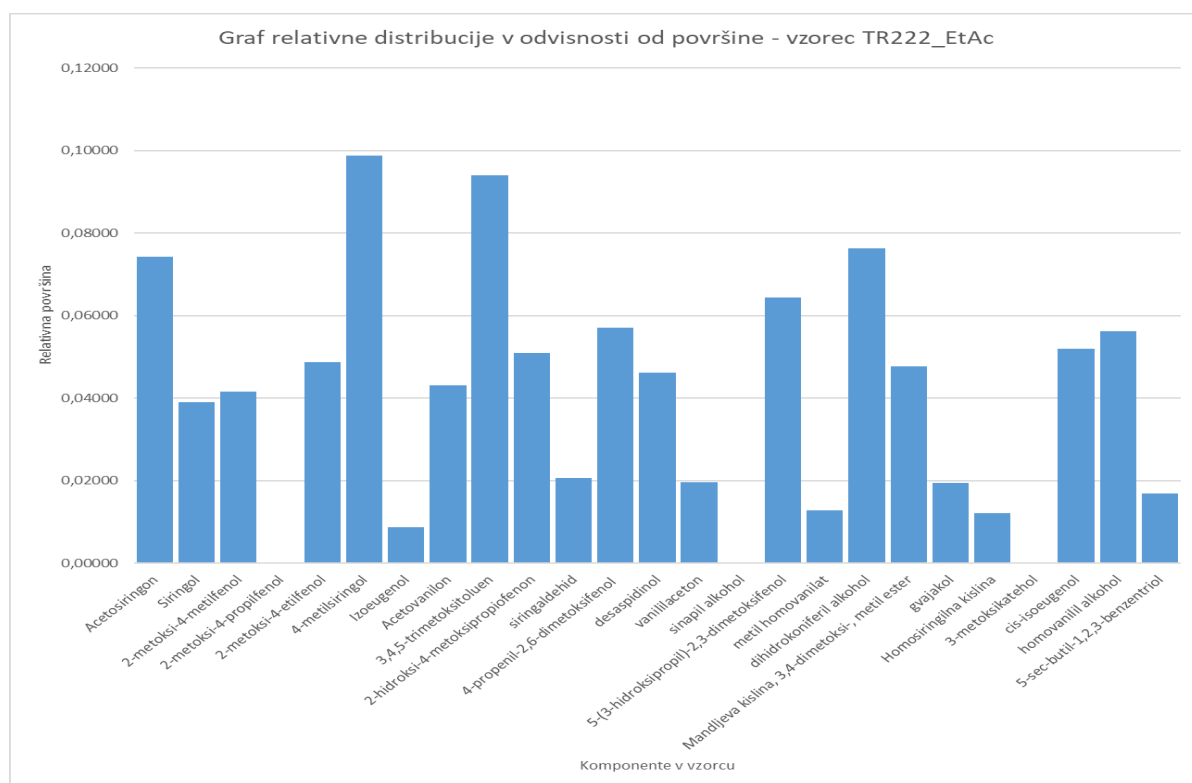
Graf 9: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR222_EtOH



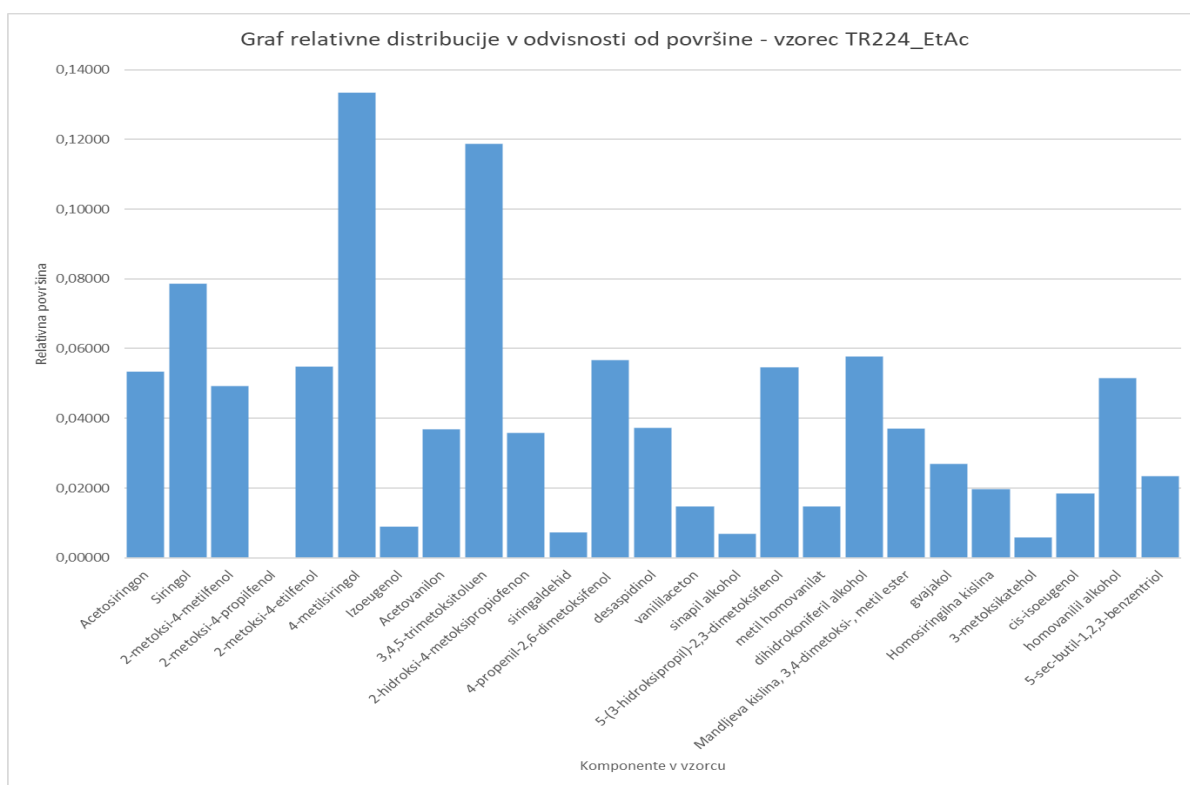
Graf 10: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR224_EtOH



Graf 11: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR220_EtAc

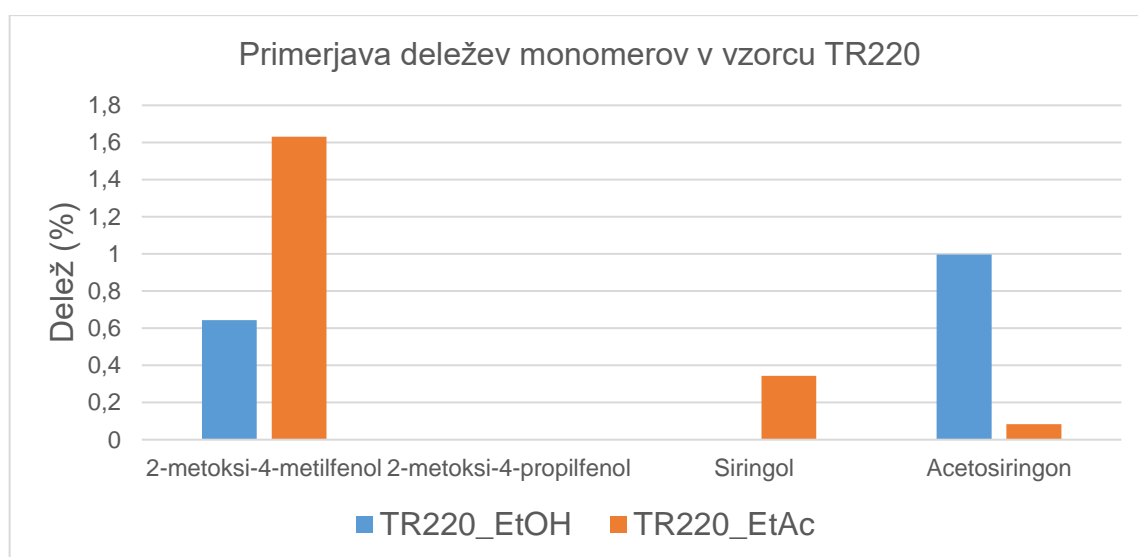


Graf 12: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR222_EtAc

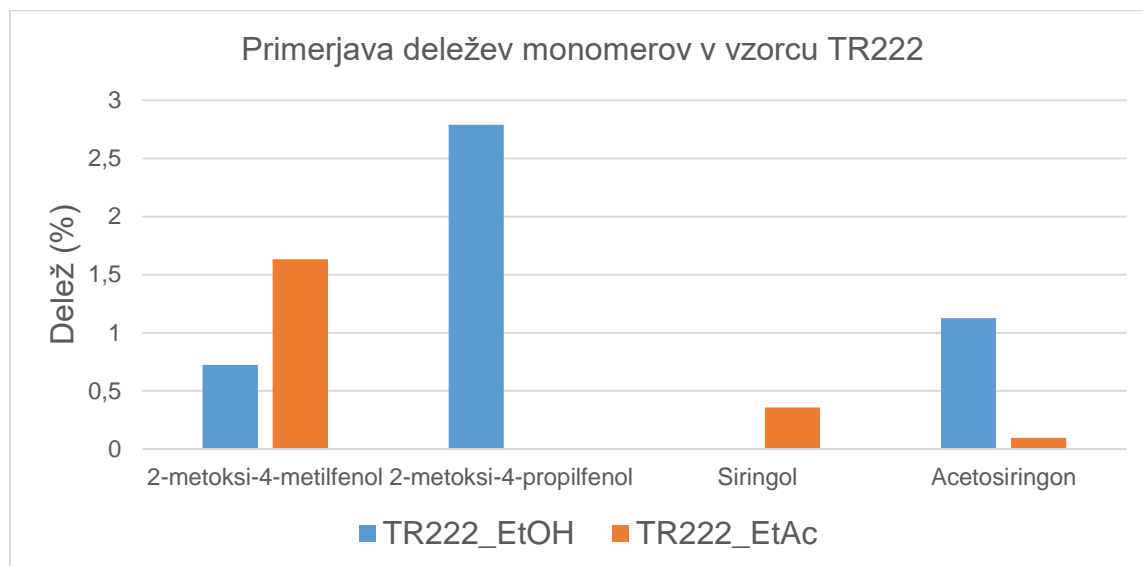


Graf 13: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR224_EtAc

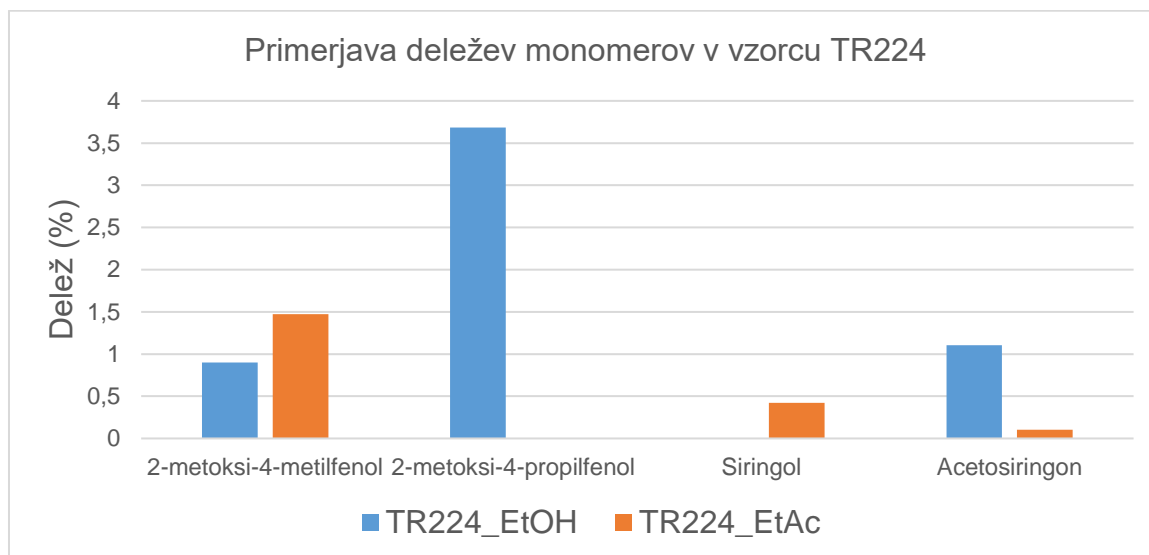
Monomernim komponentam smo izračunali maso in jo primerjali z zatehtano maso lignina pred depolimerizacijo. S tem smo pridobili deleže monomernih komponent pri reakciji depolimerizacije. Z grafom 14, 15 in 16 je razvidno da se izkoristek monomernih komponent povečuje s temperaturo depolimerizacije ne glede na to, katero topilo je bilo za detekcijo monomerov uporabljeno. Zaradi pomanjkanja podatkov o deležih siringola v etanolu ni primerno sklepati, kateri postopek priprave vzorcev ali topilo je bolj učinkovito za pridobivanje in detekcijo monomerov.



Graf 14: Primerjava deležev monomerov v vzorcu TR220



Graf 15: Primerjava deležev monomerov v vzorcu TR222



Graf 16: Primerjava deležev monomerov v vzorcu TR224

Tabela 3 prikazuje deleže oligomernih komponent ter monomernih komponent v etanolu in etilacetatu in izkoristek reduktivnih depolimerizacij. Podatki monomernih deležev se razlikujejo glede na predpripravo vzorcev za GC-MS-analizo. Najvišji delež oligomerov (49,47 %) in monomerov (5,69 %) smo pridobili z vzorcem TR224, ki predstavlja najvišjo temperaturo depolimerizacije - 275 °C. Pri tej temperaturi smo pridobili tudi največji izkoristek depolimerizacije, ki znaša 55,16 %. Ugotovili smo, da s predpripravo vzorca na analizo in uporabo topila etilacetata nismo pridobili večjega izkoristka depolimerizacije.

Tabela 3: Deleži monomerov in oligomerov ter izkoristek depolimerizacij

Vzorec	Delež oligomerov (%)	Delež monomerov (%)		Izkoristek depolimerizacije (%)	
		EtOH	EtAc	EtOH	EtAc
TR220	48,25	1,64	2,06	49,89	50,31
TR222	43,59	4,64	2,09	48,23	45,67
TR224	49,47	5,69	2,00	55,16	51,46

4.3 SEC-analiza

S pomočjo rezultatov SEC-analize smo dobili vpogled v oligomerne produkte depolimerizacije lignina. Analizo smo izvedli v dveh paralelkah za lažjo primerljivost rezultatov. V tabeli 4 so predstavljeni končni rezultati analize.

Tabela 4: Rezultati SEC-analize

Vzorec	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Đ
začetni lignin	3680	1325	2,78
TR220_1	1862	1071	1,74
TR220_2	1860	1068	1,74
TR222_1	1824	961	1,9
TR222_2	1825	962	1,9
TR224_1	1347	768	1,75
TR224_2	1348	769	1,75

Vidimo, da se povprečna molska masa v vzorcih s temperaturo depolimerizacije zmanjšuje, kar kaže na razcep polimerne verige in nastajanje oligomernih produktov. Ker je število disperznosti več kot 1, gre za široko porazdelitev molskih mas, kar pomeni, da vzorci vsebujejo komponente z velikim obsegom različnih molskih mas.

5 SKLEP

Z leti se poraba fosilnih goriv neustavljivo povečuje, saj predstavljajo vir ogljikovodikov za proizvodnjo izdelkov, energije in podobno. Biomasa, ki je obnovljiv vir energije, vsebuje lignin, bogat izvor fenolnih spojin. Te se lahko s predelavo lignina pridobi in uporabi v nadaljnjih postopkih obdelave za proizvodnjo biogoriv. S procesom reduktivne depolimerizacije lahko uspešno pridobimo monomerne enote lignina, večinski del katerih so fenolni monomeri.

V diplomski nalogi smo raziskovali vpliv različnih temperatur reduktivne depolimerizacije na produkte depolimeriziranega lignina. Z analiznimi metodami smo ugotovili, da so najvišje koncentracije standardnih komponent, kot so 2-metoksi-4-metilfenol, 2-metoksi-4-propilfenol, siringol in acetosiringon pridobljene z depolimerizacijo pri temperaturi 275 °C. Največ monomernih enot je gvajacilnih in siringilnih, kar je značilno za ligninski vzorec, saj je bil ta pridobljen iz listavcev. Na podlagi GC-MS-meritev smo ugotovili, da je največ monomernih in oligomernih komponent pridobljenih iz vzorca, ki je bil depolimeriziran pri temperaturi 275 °C. S tem vzorcem smo pridobili najvišji odstotek monomernih komponent, ki znaša 5,69 %, delež oligomerov 49,47 % in največji izkoristek depolimerizacije, 55,16 %. Največji monomerni delež 3,69 % je imela komponenta 2-metoksi-4-propilfenol. Sledil je monomer 2-metoksi-4-metilfenol z 1,47- % ter acetosiringon z 1,10-% deležem. Z analizo oligomerov smo ugotovili, da imajo le-ti nizko molekulsko maso, kar je ugodno za nadaljnjo raziskovanje v smeri biogoriv.

Iz rezultatov je razvidno, da je za pridobitev fenolnih spojin iz lignina najbolj ugodna temperatura 275 °C. Za potrditev le-tega bi se lahko izvedla depolimerizacija pri višjih temperaturnih vrednostih. Različne možnosti predelave, vrsta lignina in parametrov reakcij omogočajo nadaljnje raziskave o načinih predelave lignina do fenolnih monomernih enot.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] Uk. UKnowledge, N. Dilip Patil, A study of lignin depolymerization by selective cleavage of the C α -C β linkages in lignin model compounds via Baeyer-Villiger oxidation & an investigation of the channeling reaction in nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes (n-mwcnts), 2014. https://uknowledge.uky.edu/chemistry_etds/43.
- [2] S. Kamel, N. Ali, K. Jahangir, S.M. Shah, A.A. El-Gendy, Pharmaceutical significance of cellulose: A review, *Express Polym Lett.* 2 (2008) 758–778. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.90>.
- [3] L.Z. Huang, M.G. Ma, X.X. Ji, S.E. Choi, C. Si, Recent Developments and Applications of Hemicellulose From Wheat Straw: A Review, *Front Bioeng Biotechnol.* 9 (2021). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.690773>.
- [4] E. Jasiukaitytė-Grojzdek, M. Huš, M. Grilc, B. Likozar, Acid-catalysed α -O-4 aryl-ether bond cleavage in methanol/(aqueous) ethanol: understanding depolymerisation of a lignin model compound during organosolv pretreatment, *Sci Rep.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67787-9>.
- [5] R. Roy, M.S. Rahman, T.A. Amit, B. Jadhav, Recent Advances in Lignin Depolymerization Techniques: A Comparative Overview of Traditional and Greener Approaches, *Biomass.* 2 (2022) 130–154. <https://doi.org/10.3390/biomass2030009>.
- [6] N.M. Stark, D.J. Yelle, U.P. Agarwal, Techniques for Characterizing Lignin, in: *Lignin in Polymer Composites*, Elsevier Inc., 2016: pp. 49–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00004-7>.
- [7] Ana. Toledano Zabaleta, J. Labidi, L. Serrano, Lignin extraction, purification and depolymerization study memory, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Argitalpen Zerbitzua = Servicio de Publicaciones, 2013.
- [8] S. Scholarship@western, S. Huang, Reductive Depolymerization of Kraft Lignin for Chemicals and Reductive Depolymerization of Kraft Lignin for Chemicals and Fuels Using Formic Acid as a In-Situ Hydrogen Source Fuels Using Formic Acid as a In-Situ Hydrogen Source, n.d. <https://ir.lib.uwo.ca/etdhttps://ir.lib.uwo.ca/etd/2323>.
- [9] F. José Borges Gomes, R.E. de Souza, E.O. Brito, R.C. Costa Lelis, A review on lignin sources and uses, *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering.* (2020) 100–105. <https://doi.org/10.15406/jabb.2020.07.00222>.
- [10] C. Xu, F. Ferdosian, Green Chemistry and Sustainable Technology Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials, n.d. <http://www.springer.com/series/11661>.
- [11] B. Trathnigg, *Size-exclusion Chromatography of Polymers*, n.d.

-
- [12] Gas Chromatography with Mass Spectrometry, Moore Analytical. (n.d.).
- [13] What is GC-MS?, Thermo Fisher Scientific Inc. (n.d.).
- [14] H. Zamora Carreras, NMR Spectroscopy Principles, Interpreting an NMR Spectrum and Common Problems, Technology Networks. (2021).
- [15] X. Meng, C. Crestini, H. Ben, N. Hao, Y. Pu, A.J. Ragauskas, D.S. Argyropoulos, Determination of hydroxyl groups in biorefinery resources via quantitative ^{31}P NMR spectroscopy, Nat Protoc. 14 (2019) 2627–2647. <https://doi.org/10.1038/s41596-019-0191-1>.
- [16] National Library of Medicine, PubChem, (n.d.).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Glavne sestavne komponente biomase	1
Slika 2: Struktura lignina	3
Slika 3: Strukture monolignolov: p-kumaril alkohol (A), koniferil alkohol (B) in sinapil alkohol (C)	4
Slika 4: Najpogostejše povezave med monolignoli	4
Slika 5: Izolacija lignina iz biomase	5
Slika 6: Reakcija reduktivne depolimerizacije lignina	6
Slika 7: Prikaz SEC analize	7
Slika 8: Shematski prikaz GC-MS procesa	8
Slika 9: Glavne komponente NMR-spektrometra	9
Slika 10: Reaktor, pripet na ogrodje naprave Parr	10
Slika 11: Filtriran depolimeriziran lignin	11
Slika 12: Precipitacija oligomerov	11
Slika 13: Monomeri lignina po centrifugiranju	12
Slika 14: Centrifugirani oligomeri (epruvetki desno)	12
Slika 15: Zamrznjeni oligomeri lignina	13
Slika 16: Ekstrakcija monomerov z etilacetatom	13
Slika 17: Pripravljeni vzorci in standardi za SEC-analizo	14
Slika 18: Raztopine standardov in vzorcev, pripravljene za analizo GC-MS	15

SEZNAM GRAFOV

Graf 1: Umeritvena krivulja standardne komponente – 2-metoksi-4-propilfenol v etilacetatu	16
Graf 2: Umeritvena krivulja standardne komponente – 2-metoksi-4-metilfenol v etilacetatu	16
Graf 3: Umeritvena krivulja standardne komponente – siringol v etilacetatu.....	17
Graf 4: Umeritvena krivulja standardne komponente – acetosiringon v etilacetatu...	17
Graf 5: Rezultati ³¹ P NMR-tehnike – prikaz količin hidroksilnih skupin v odvisnosti od temperature depolimerizacije	19
Graf 6: Koncentracije monomerov depolimeriziranega lignina – topilo EtOH.....	20
Graf 7: Koncentracije monomerov depolimeriziranega lignina – topilo EtAc.....	20
Graf 8: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR220_EtOH	22
Graf 9: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR222_EtOH	23
Graf 10: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR224_EtOH	23
Graf 11: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR220_EtAc	24
Graf 12: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR222_EtAc	24
Graf 13: Relativna distribucija v odvisnosti od površine – vzorec TR224_EtAc	25
Graf 14: Primerjava deležev monomerov v vzorcu TR220.....	25
Graf 15: Primerjava deležev monomerov v vzorcu TR222.....	26
Graf 16: Primerjava deležev monomerov v vzorcu TR224.....	26

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Temperature depolimerizacij	19
Tabela 2: Izbrani produkti depolimeriziranih vzorcev lignina	21
Tabela 3: Deleži monomerov in oligomerov ter izkoristek depolimerizacij	27
Tabela 4: Rezultati SEC-analize	27

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota (kg/m³)

m - masa (kg, g)

V - volumen (L, mL)

A - površina (l)

c - koncentracija (%)

W - masni delež (l)

η - izkoristek (%)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

NMR-spektroskopija - spektroskopija z nuklearno magnetno resonanco

SEC - velikostno izključitvena kromatografija

GC-MS - plinska kromatografija z masno spektrometrijo

NaOH - natrijev hidroksid

Na₂S - natrijev sulfid

SO₂ - žveplov dioksid

H₂S - vodikov sulfid

Ni/C - nikelj na ogljikovem nosilcu

THF - tetrahidrofur

HPLC - visoko izključitvena tekočinska kromatografija

EtOH - etanol

EtAc - etilacetat

OH - hidroksilna skupina