

木质素催化氧化研究进展

陈彦广^{1,2} 安宏宇^{1,2} 韩洪晶^{1,2} 王海英^{1,2} 王新惠^{1,2} 赵宏志^{1,2} 宋 华^{1,2}

(1.东北石油大学化学化工学院,大庆 163318;
2.黑龙江省石油与天然气化工省重点实验室,大庆 163318)

摘 要 木质素具有含量丰富、分布广泛、结构复杂等特点,可以作为新型材料广泛用于生产高附加值产品,代替不可再生能源以缓解环境问题。木质素的利用率较低,如何提高其利用率是需要解决的问题。针对上述问题,综述了木质素的解聚方法,即热解和催化氧化方法,介绍了新型钙钛矿混合离子电子导体材料的基本结构、性能以及主要影响因素,对其应用前景进行了展望。

关键词 木质素,解聚,钙钛矿,混合离子电子导体

Research progress on catalytic oxidation of lignin

Chen Yanguang^{1,2} An Hongyu^{1,2} Han Hongjing^{1,2} Wang Haiying^{1,2}
Wang Xinhui^{1,2} Zhao Hongzhi^{1,2} Song Hua^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Northeast Petroleum University,
Daqing 163318;2.Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology,
Daqing 163318)

Abstract Lignin has the characteristics of rich content, wide distribution and complex structure. As a new material, it can be widely used as high value-added products instead of non-renewable energy to alleviate environmental problems. The utilization rate of lignin is low, how to improve its utilization is a problem to be solved. According to the above problem, the progress of lignin depolymerization method, namely, pyrolysis and catalytic oxidation method was reviewed. The basic structure and performance of new mixing ion conductor perovskite material, and the main factors influencing its performance were introduced. Its application foreground was prospected.

Key words lignin, depolymerization, perovskite, MIEC

经济的持续、快速发展造成能源使用量与日俱增,日益加剧的环境问题和石油资源的逐渐枯竭导致可再生环保材料需求巨大。生物质作为重要的可再生能源^[1],可以替代化石能源减少环境问题。木质素是天然聚合物,其含量仅次于纤维素,占木质纤维素生物质的 10%~30%。2004 年纸浆造纸工业产生了大约 5000 万 t 木质素,但木质素的利用率非常低,只能用来生产数量有限的低附加值产品,如分散剂和胶粘剂等,除了作为低值燃料,纸浆造纸工业产生的木质素只有 2%用于商业产品^[2-3]。然而,木质素具有转化成燃料和精细化学品的巨大潜能,利用其独特的结构和化学性能可以生产芳香族化合物和燃料等精细化学品。因此,通过对木质素模型化合物内部结构的解析和木质素的解聚,了解其化学

键的连接方式和木质素的衍生化合物,对木质素的高效综合利用具有重要意义。

1 木质素的热解研究

对木质素的热解研究主要表现在了解芳香族聚合物的结构以及使木质素分解成芳香组分或重复单元两方面。在 500℃左右的无氧条件下木质素发生热化学解聚反应,木质素在 200~500℃条件下醚键和 C—C 键断裂并产生液体(热解油)、固体和气相组分(CO, CO₂ 和甲烷等),三者的比例与反应工艺参数有关。木质素热解反应产生的液相组分含 20%的水相(甲醇、乙酸、丙酮和水)和 15%的焦油(主要是酚类化合物的冷凝),气相组分如甲烷、乙烷和 CO,约占原料质量的 10%。

基金项目:国家自然科学基金(51674089);黑龙江省杰出青年基金项目(JC2018002);黑龙江省博士后科研启动基金项目(LBH-Q16037);东北石油大学研究生创新项目(YJSCX2017-014NEPU)

作者简介:陈彦广(1979-),男,教授,博士生导师,主要从事能源化工与废弃物资源利用化研究工作。

结构复杂的木质素通过裂解反应生成更小的子集是稳定木质素价态的重要过程。较小的子集更类似于目标化合物或模型化合物,并揭示了芳环上的多种官能团来促进催化转化。Amen-Chen 等^[4]对木质素通过热化学转化生产的酚类单体进行了研究。研究表明,酚类单体的生产方法包括单体、二聚体和三聚体的热解以及利用生物质转化技术生成甲烷、甲醇和多种化合物。过渡金属的催化转化过程包括用 ZnCl_2 热解磺酸盐木质素。Dorrestijn 等^[5]研究了木质素的热解、催化加氢和氧化裂解反应行为。Britt 等^[6]通过真空热解法热裂解甲氧基取代 β -O-4 木质素模型化合物,通过研究寻找到相关的化学转化反应途径。

2 木质素的催化氧化研究

催化氧化是指在温度和压力确定的条件下,以 Pt、Pd、Ni、Cu 等金属作为催化剂与氧化剂进行的氧化反应。木质素常用的氧化剂主要有空气、氧气、臭氧和金属氧化物等,木质素的催化氧化主要包括多相催化氧化、电催化氧化,均相催化氧化。

2.1 多相催化氧化

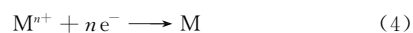
多相催化氧化剂的主要作用是减少木质素和其他组分以提高纸浆造纸工业产品的质量。光催化氧化是去除纸浆废液中木质素最常用的方法。利用 TiO_2 或将其负载在贵金属上,如 Pt/ TiO_2 可以在紫外光照射下有效地降解木质素。在 TiO_2 中添加少量 Fe_2O_3 可以提高木质素对光子的利用率,其他催化剂如 Ni/MgO 可用于木质素汽化生成 H_2 、甲烷和 CO_2 等气体,或者使用聚 4-乙烯嘧啶或聚苯乙烯固定甲基三氧化铈催化剂催化氧化木质素,生产高附加值产品。Suresh 等^[7]使用单金属(Cu)、复合金属(Cu-Ni, Cu-Co 和 Cu-Mn)和多金属(Cu-Ni-Ce)负载 Al_2O_3 催化剂;使用 Cu 和 Cu-Mn 高岭土负载催化剂以及多金属(Cu-Co-Mn 和 Cu-Fe-Mn)氧化物催化剂湿法氧化阿魏酸。研究表明:Cu-Ni-Ce/ Al_2O_3 催化剂活性最佳,但易受浸出的影响;Cu-Mn/ Al_2O_3 催化剂最稳定并且活性仅次于 Cu-Ni-Ce/ Al_2O_3 催化剂。为了满足环境保护的要求,在钙钛矿型氧化物中通常用无毒的金属代替有毒的金属(如 Sr, Ce, Co 和 Mn)。

2.2 电催化氧化

电催化氧化的研究主要集中于在不同电极下解聚木质素。Pardini 等^[8]对甲醇作用下阳极氧化木

质素模型化合物的反应进行了研究,并通过产生的自由阳离子判断 C_α - C_β 的断裂情况。研究结果表明,氧化的峰值由受到基片结构影响的循环伏安法决定,而不是由溶液 pH 决定。Parpot 等^[9]用 Pt、Au、Cu、Ni、DSA- O_2 、 PbO_2 作为阳极,在间歇流通池中通过电化学法氧化降解硫酸盐木质素。研究表明,从木质素中产生的芳草醛需要不断地提取防止其再次分解。El-Ashtoukhy 等^[10]使用铅片作为阳极进行废水的电化学消色。

电催化氧化解聚木质素的机理主要有 2 种:一种是在阳极上传递电子的直接氧化;另一种是利用电子转移形成如 $\cdot\text{OH}$ 等氧化物的间接氧化。间接氧化中的 $\cdot\text{OH}$ 来源于水的电解,通过水的电解产生的 $\cdot\text{OH}$ 会在活性阳极上形成活性更高的物质。因此类似的污染物可以通过直接氧化或间接氧化进行处理。利用电催化氧化反应去除重金属时,决不能忽视阴极的重要性^[11],反应中高价金属离子(M^{n+})生成金属并沉积于阴极,使催化剂失活,其反应机理^[12]如下:



三维电极(3D)即粒子电极,是一种新型的电化学降解反应器。其原理是在原有的平面二维(2D)电解槽的电极中添加活性炭或金属颗粒,然后使新添加的物质表面带电,成为新的一极即第三极。这种方法增强了降解反应器的导电性能和传质速率^[15],而且添加的物质能够提供更多的活性位点,从而可以促进金属离子的吸收和电化学反应的进行^[16-17]。

2.3 均相催化氧化

使用均相催化剂最有可能将木质素浆流或使木质素氧化得到精细化学品。均相催化剂具有使用宽波段的配体、电子以及位能的能力,会影响催化剂的活性、稳定性和溶解性,因而适用于木质素的氧化。也可以利用合适的配体调整均相催化剂的反应性和选择性,对特定木质素的连接键和官能团进行氧化。考虑到木质素的复杂结构和广泛分布的键,Collins 等^[18]对四酰胺大环配合基(TAML)铁复体进行了研究,调节均相催化剂使之形成强键催化剂^[19],在氧化过程中定向破坏木质素特殊官能团的同时,保留其他完整的基团对木质素转化为高附加值产品具有重要作用。

多金属氧酸盐(POMs)是环境友好型催化剂,在去除木质素时氧化反应代替了用氯漂白的过程,从而减少了氯在环境中的积累。Gaspar 等^[20]重点研究了影响催化剂活性的因素,POMs 特有的性质会增强催化剂的活性。POMs 包含主要杂原子和次要杂原子,前者决定了结构,后者在不改变结构的条件下可以被替代,尤其是过渡金属。次要杂原子被其他离子替代使 POMs 具有良好的氧化还原性能,即热力学条件下,POMs 的氧化还原电位高于木质素却低于分子氧。除过渡金属外,抗衡阳离子决定了 POMs 的可溶解性,从而使其在工业应用中更充分地发挥催化作用。通过选择合适的抗衡阳离子,可以使 POMs 在水中、极性有机溶剂或非极性溶剂中选择性溶解。不同类型的 POMs 是由 Mn(Ⅲ),Co(Ⅲ),Ru(Ⅳ)组成的过渡金属多钨酸盐以及由铈钼杂多酸 $[\text{PMo}_{(12-n)}\text{MnO}_{40}]_{(3+n)}^-$ 组成的杂多阳离子,当 M 代表 Mn(Ⅱ)或 V(V)时,可以有效地降解蓝桉树磺酸盐浆中的木质素。Kim 等^[21]用 α -硅钒钨杂多酸 $[\alpha-(\text{SiVW}_{10}\text{O}_{40})_5^-]$ 氧化碎木材中的木质素,通过核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)对比反应前后的木质素,发现 POMs 氧化木质素时导致了 β -O-4 键的断裂,课题组还对木质素模型化合物的氧化进行了研究,重点考察了模型化合物结构对动力学的影响。Yokoyama 等^[22]进行了用 $\text{Na}_{5(+1.9)}[\text{SiV}_{1(-0.1)}\text{MoW}_{10(+0.1)}]$ 构成的 POMs 氧化 1-(3,4,5-三甲基苯基)乙醇生成乙醛的动力学实验。结果表明,在 453K 条件下,1-(3,4,5-三甲基苯基)乙醇氧化成 1-(3,4,5-三甲基苯基)乙醛,反应速率常数为 16.80s^{-1} ,活化能为 68.4kJ/mol ,频率系数为 $1.28\times 10^6\text{s}^{-1}$ 。

3 利用钙钛矿混合离子电子导体催化氧化木质素

离子电子导体是同时具有氧离子导电和电子导电性能的一种新型材料。离子电子导体具有良好的 O^{2-} 传导和电子传导能力、稳定的晶体结构、独特的电磁性能以及很高的氧化还原、氢解、异构化、电催化等性能,可以应用于氧气分离、固体燃料电池、传感器、高温加热材料、固体电阻器及替代贵金属的能量转化利用等过程。

ABO_3 结构的钙钛矿复合氧化物遵循氧化-还原机制^[23],Huang 等^[24]利用钙钛矿作为固体燃料电池的阳极,充分发挥出钙钛矿物质的催化和化学

稳定性。Parravano 等研究了利用钙钛矿物质作为催化剂对 CO 进行催化氧化,为日后的尾气处理提供了理论依据。A 位上的金属离子具有较大的原子半径,一般为碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子,位于 12 个氧离子组成的十四面体中央,主要通过控制 B 的分散状态和原子价态起稳定结构的作用;B 位上的金属离子是原子半径相对较小的金属离子,一般是 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等过渡金属离子,位于 6 个氧离子组成的八面体中央,主要起催化作用。 ABO_3 结构中的 A 或 B 位金属可以被其他金属完全或部分取代,从而形成晶格空位或使 B 位的其他离子变价^[25]。杨立滨等^[26]通过钙钛矿 B 位被二元金属取代制备出一种新型高效的复合氧化物催化剂,并用此催化剂催化氧化木质素。通过调整其中 A、A',B、B' 的种类和组成可以在保持催化剂晶体结构基本不变的同时提高其催化活性和稳定性。因此,钙钛矿是一种具有发展潜力的混合离子电子导体。

由于这种混合离子电子导体具有良好的 O^{2-} 和电子传导能力、氧化还原能力和稳定的结构等特性,将钙钛矿和氧载体混合可以制备钙钛矿复合氧化物催化剂并将其应用于木质素的选择性催化氧化。利用钙钛矿的晶格 O^{2-} 传递,在钙钛矿表面的氧载体直接将木质素选择性催化氧化,使木质素发生断链反应,将氧载体中的金属氧化物还原成低价金属氧化物或单质,通过 H_2O 和 O_2 的氧化,可以获得 H_2 和热量。经过氧化还原过程,这种复合氧化物再生后可循环使用。

4 结语与展望

(1)基于离子电子导体具有较高的 O^{2-} 和电子传导性能及较好的稳定性,钙钛矿类物质可应用于化学循环燃烧、 O_2 分离、 H_2 制备、太阳能电池等能源转化利用过程、石油加工过程中烯烃和芳烃的转化及新型材料等领域。

(2)钙钛矿复合氧化物催化剂可用于木质素的选择性催化氧化制备芳香基化合物的新工艺,为催化转化和高效利用木质素提供了理论依据。

(3)离子电子导体具有良好的离子电子传导能力和较高的化学、热稳定性和催化活性,可广泛应用于污染物处理,有利于加强环境保护,提高能源利用效率,开辟污染物高效处理新途径。

参考文献

- [1] Ciubotarosie C, Gavrilăscu M, Macoveanu M, et al. Biomass-an important renewable source of energy in Romania[J]. Environmental Engineering & Management Journal, 2008, 7(5): 559-568.
- [2] Klein A P, Beach E S, Emerson J W, et al. Accelerated solvent extraction of lignin from aleuritesmoluccana (candlenut) nutshells[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(18): 10045-10048.
- [3] Kaygusuz K, Türker M F. Biomass energy potential in Turkey [N]. Renewable Energy, 2002, 26(16): 661-78.
- [4] Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass; a review [J]. Bioresource Technology, 2001, 79(3): 277-299.
- [5] Dorrestijn E, Kranenburg M, Poinot D, et al. Lignin depolymerization in hydrogen-donor solvents [J]. Holzforschung, 1999, 53(6): 611-616.
- [6] Britt P F, Cooney M J, Martineau D R. Flash vacuum pyrolysis of methoxy-substituted lignin model compounds[J]. Journal of Organic Chemistry, 2000, 65(5): 1376-1389.
- [7] Suresh Bhargava, HaritJani, James Tardio, et al. Catalytic wet oxidation of ferulic acid (a model lignin compound) using heterogeneous copper catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(25): 8652-8656.
- [8] Pardini V L, Vargas R R, Viertler H, et al. Anodic cleavage of lignin model dimers in methanol [J]. Tetrahedron, 1992, 48(35): 7221-7228.
- [9] Parpot P, Bettencourt A P, Carvalho A M, et al. Biomass conversion; attempted electrooxidation of lignin for vanillin production[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(6): 727-731.
- [10] El-Ashtoukhy E S Z, Amin N K, Abdelwahab O. Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent[J]. Desalination, 2008, 223(1/2/3): 162-173.
- [11] Carlos A, Martínez-Huitle, Ferro Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment; direct and indirect processes [J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(5): 1324-1340.
- [12] Javier M G, Jose M B. Cadmium removal from aqueous sulphate solutions by treatment with iron felts [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1998, 73(4): 398-404.
- [13] Zhou Minghua, HeikkiSärkkä, Mika Sillanpää. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 78(3): 290-297.
- [14] Zhu Xiuping, Tong Meiping, Shi Shaoyuan, et al. Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes [J]. Environmental Science Technology, 2008, 42(13): 4914-4920.
- [15] Wei Lingyong, Guo Shaohui, Yan Guangxu, et al. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28): 8615-8620.
- [16] Zhou Minghua, Lei Lecheng. The role of activated carbon on the removal of *p*-nitrophenol in an integrated three-phase electrochemical reactor [J]. Chemosphere, 2006, 65(7): 1197-1203.
- [17] Xu Lina, Zhao Huazhang, Shi Shaoyuan, et al. Electrolytic treatment of C.I. Acid Orange 7 in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor [J]. Dyes and Pigments, 2008, 77(1): 158-164.
- [18] Collins T J, Khetan S K, Ryabov A D. Chemistry and applications of iron-TAML catalysts in green oxidation processes based on hydrogen peroxide [J]. Handbook of Green Chemistry, 2010, 78(5): 52-55.
- [19] Beach E S, Duran J L, Horwitz C P, et al. Activation of hydrogen peroxide by an Fe-TAML complex in strongly alkaline aqueous solution; homogeneous oxidation catalysis with industrial significance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(15): 7072-7076.
- [20] Gaspar A, Evtuguin D V, Neto C P. Oxygen bleaching of kraft pulp catalysed by Mn(III)-substituted polyoxometalates [J]. Applied Catalysis A General, 2003, 239(1/2): 157-168.
- [21] Kim Y S, Chang H M, Kadla J F. Polyoxometalate (POM) oxidation of lignin model compounds [J]. Holzforschung, 2008, 62(1): 38-49.
- [22] Yokoyama T, Chang H M, Weinstock I A, et al. Kinetic analysis of polyoxometalate (POM) oxidation of non-phenolic lignin model compound [J]. Wood and Pulp Chemistry, 2003, 203(9): 43-44.
- [23] 周瑛, 卢晗峰, 张宏华, 等. LaBO₃ 钙钛矿催化剂的 VOCs 催化燃烧特性 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(10): 1772-1777.
- [24] Huang Y H, Dass R I, Xing Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells [J]. Cheminform, 2006, 312(5771): 254.
- [25] Sammells A F, Cook R L, Macduff R C, et al. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells [J]. Solid State Ionics, 1992, 52(1/2/3): 111-123.
- [26] 杨立滨, 井立强, 李姝丹, 等. ABO₃ 型钙钛矿结构的可见光光催化剂 LaCo_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 的设计与合成 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(3): 415-418.

收稿日期: 2017-07-21

修稿日期: 2018-07-10