

木质素催化氧化制备芳香醛研究进展

周姚红¹, 张晓华^{1*}, 熊万明^{2*}

(1. 江西农业大学 化学与材料学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西农业大学 化学与材料学院, 南昌市植物资源化学利用重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要: 催化氧化技术是实现木质素资源化利用的有效途径之一, 可将木质素转化为具有高度官能化的芳香醛(对羟基苯甲醛、香草醛、紫丁香醛等)。芳香醛是合成染料、香料及药品的重要中间体, 具有较大的工业应用价值。综述了国内外有关木质素在金属催化氧化、有机催化氧化、电化学催化氧化、光催化氧化和离子液体催化氧化方面制备芳香醛的最新研究进展, 并对不同催化体系下反应过程机理进行了简要阐述。展望了有关木质素催化氧化增值的研究方向, 对不同木质素应研发具有针对性的催化剂, 以便有助于实现木质素高值化利用。最后, 指出调控金属氧化物的表面氧空位是一种选择性催化木质素制备芳香醛的有效策略。

关键词: 木质素; 催化; 氧化; 芳香醛; 高值化利用

中图分类号: TQ244.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0442-12

Research progress of preparation of aromatic aldehydes by catalytic oxidation of lignin

ZHOU Yaohong¹, ZHANG Xiaohua^{1*}, XIONG Wanming^{2*}

(1. College of Chemistry and Materials, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, Jiangxi, China; 2. Key Laboratory of Chemical Utilization of Plant Resources of Nanchang, College of Chemistry and Materials, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, Jiangxi, China)

Abstract: Catalytic oxidation technique is one of effective ways to realize resource utilization of lignin and can transform lignin into highly functional aromatic aldehydes (*p*-hydroxybenzaldehyde, vanillin, syringaldehyde, etc). Aromatic aldehydes are important intermediates in the synthetic of dyes, perfumes and pharmaceuticals, and have great industrial application value. The latest research progress of the preparation of aromatic aldehydes from lignin at home and abroad through five aspects: metal catalytic oxidation, organic catalytic oxidation, electrochemical catalytic oxidation, photocatalytic oxidation and ionic liquids catalytic oxidation is reviewed. The reaction mechanisms under different catalytic systems are briefly elaborated. The direction of research of the value-added of lignin catalytic oxidation is prospected and should develop targeted catalysts for different lignins, which is conducive to the high value utilization of lignin. Finally, it is pointed out that regulating the oxygen vacancy on the surface of metal oxides is an effective strategy to selectively catalyze the preparation of aromatic aldehydes from lignin.

Key words: lignin; catalysis; oxidation; aromatic aldehydes; high value-added utilization

作为生物质三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)之一的木质素是仅次于纤维素的第二大天然有机生物质资源^[1], 同时也是自然界中唯一由芳环骨架构成的生物大分子^[2]。然而, 目前工业上只有

约 2% 的木质素被用于生产添加剂、吸附剂和表面活性剂等低值化学品^[3-7], 而绝大多数木质素作为低质燃料燃烧或作为污染物排放^[8-10], 这种处理方式不但经济效益低而且对环境有害^[11]。因此, 合理使用

收稿日期: 2021-09-27; 定用日期: 2021-12-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210985

基金项目: 国家自然科学基金(31760193); 江西省科技厅基金项目(20202BABL205003); 江西省教育厅科研基金项目(GJJ190181, GJJ200462)

作者简介: 周姚红(1998—), 女, 硕士生, E-mail: zyh360122@163.com。联系人: 张晓华(1990—), 男, 讲师, E-mail: xiaohuazhang0417@163.com; 熊万明(1978—), 男, 副教授, E-mail: xiongwm10@163.com。

木质素不仅可以充分利用木质纤维生物质、创造经济价值, 而且可以减少环境污染, 促进社会绿色可持续发展。

目前, 围绕木质素资源化利用开展的研究工作较多, 如生物法、物理法及化学法^[12]。其中, 化学法由于具有适用性强、反应周期短等特点吸引了研究人员的关注。化学法主要包括热裂解、催化还原解聚和催化氧化解聚3种^[13]。热解和还原解聚技术倾向于断裂木质素结构单元之间的连接键, 以及苯环上基团的脱除, 同时需要苛刻的反应条件, 如高温、高压及反应时间长^[9,14]。相比之下, 氧化解聚技术是在相对温和条件下保留苯环单元的同时, 倾向于生成含有多官能团的芳香族化合物(如芳香醛), 且解聚产物不需要进行品质升级, 可以直接用作平台化学品或转化为精细化学品^[9,15]。基于此, 从木质素资源化利用的角度来看, 催化氧化解聚技术是生产以芳香醛为主的一种极具应用前景的解聚方法。

芳香醛是一种高附加值精细化学品, 如对羟基苯甲醛是医药工业和香料工业的重要中间体; 紫丁香醛是一种高端香料; 香草醛是目前全世界需求量最大的香料之一, 其不仅是香草调味料的主要成分, 而且是精细化学品和聚合物生产的中间体^[16]。鉴于此, 本文以制备芳香醛为目标导向, 重点介绍了近年来国内外有关木质素在金属催化氧化、有机催化氧化、电化学催化氧化、光催化氧化和离子液体(ILs)催化氧化等方面的最新研究进展, 并对其中所涉及到的溶剂、氧化剂、催化剂类型、反应机理和应用现状等进行了阐述。最后提出了涉及有关木质素催化氧化制备芳香醛的研究重点和对未来研究方向的建议。旨在为此领域的学者提供比较详细且具有参考价值的信息, 为开发木质素资源制备高附加值平台化学品向商业应用发展提供理论指导。

在木质素氧化解聚反应中, 溶剂和氧化剂也是两大影响因素。因此, 在详细阐述不同催化体系前, 先简要介绍下溶剂及氧化剂对木质素氧化解聚反应的影响。例如: 溶剂对木质素的解聚反应及后续的分选过程具有重要的影响。常用溶剂主要包括: 有机溶剂、酸溶液、碱溶液以及离子液体^[17]。常用的有机溶剂如吡啶、甲苯、乙腈、甲醇等, 具有易燃性, 与 O_2 混合存在爆炸危险性, 因而限制了其应用。尽管强碱溶液(如 $NaOH$ 、 KOH)应用较为广泛, 然而, O_2 在碱性溶液中溶解度低和存在产物后续分离问题, 因而, 碱性溶液逐渐被研究者弃用。强酸性溶液因其对容器的腐蚀性大, 在木质素氧化解聚研究中应用相对较少。近年来, 离子液体因对氧化剂(如 O_2)和木质纤维素类材料具有良好的溶解性而被广泛使用^[18-19]。此外, 其在催化氧化反应中还

可作为催化剂使用, 因此, 离子液体是一种极具吸引力的绿色溶剂。另外, 氧化剂的类型也是影响木质素催化氧化产物结构及产率的重要因素之一。常用的氧化剂包括 O_2 、 H_2O_2 、硝基苯、臭氧等^[15,20]。其中, O_2 、 H_2O_2 和硝基苯是应用最为广泛的氧化剂。据文献报道^[21], 碱性介质中硝基苯氧化木质素虽然能生产香草醛, 但硝基苯的毒害性会对人体和环境造成一定的伤害, 因而不适合工业化应用。

目前, 国内外对木质素催化氧化解聚的研究主要采用间歇式反应, 连续性反应在木质素解聚研究中鲜有报道。因此, 本文重点介绍以 O_2 或 H_2O_2 为氧化剂, 以间歇式反应为主的不同木质素催化氧化体系制备芳香醛的研究进展。

1 金属催化氧化

1.1 过渡金属(盐)

迄今为止, 均相和非均相过渡金属催化剂已成功用于木质素及其模型物的解聚反应研究中^[22-24]。但大多数体系需要苛刻的反应条件, 如高温和高压^[25]。鉴于此, 许多研究者致力于开发可持续高效多相催化剂用于温和反应条件下催化木质素氧化的研究中。例如: LIN等^[26]以 $ZrCl_4$ 和 $NaOH$ 为共催化剂, 以 O_2 为氧化剂, 对生物精炼玉米芯木质素于乙腈/水中进行原位催化氧化解聚研究。结果表明, 香草醛和对羟基苯甲醛为主要产物, 最佳产率达到3.7%。过程机理研究发现, 随着反应时间的延长, 发生了C—O键的氧化断裂与甲氧基的脱除, 以及形成了新的C—C键和羰基。这项研究作为生物精炼玉米芯木质素的催化氧化解聚提供了新途径。

WALCH等^[27]采用不同物质的量比的均相钒铜催化剂用于催化氧化工业软木硫酸盐木质素。研究发现, $VO(acac)_2-Cu(OAc)_2$ (V与Cu物质的量比值为0.75, acac代表乙酰丙酮)催化剂展示出最佳的催化活性, 生物油收率约为50%。其中, 香草醛的收率为3.5%。NMR结果表明, $VO(acac)_2$ 和 $Cu(OAc)_2$ 之间存在良好的协同效应。这些研究结果证明了钒铜催化剂体系有望将工业木质素有效转化为增值芳香族化学品。

基于上述研究发现, 催化剂对木质素氧化存在明显的构效关系, 因而影响氧化产物的产率及其选择性。此外, 木质素结构的差异也是另一重要影响因素。然而, 过渡金属型催化剂催化氧化木质素制备芳香醛研究中有关催化剂回收和再利用问题并未做进一步探究, 因为在工业相关条件下催化剂的重复利用问题仍然是未来催化剂循环研究的主题。

1.2 杂多酸

杂多酸具有活化 H_2O_2 和 O_2 的特点, 进行氧化

反应时代替了用氯漂白的过程，从而减少了氯在环境中的积累^[28]，因此被称为木质素及其模型物氧化增值的“绿色”催化剂^[29-30]。通式为 $[PM^1_x M^2_{12-x} O_{40}]$ 的 Keggin 型杂多酸最为常用，因为 Keggin 型杂多酸的氧化还原电位、溶解度及分子电荷都可在其合成过程中进行调节，并且在 O_2 、 H_2O_2 及臭氧作用下容易再生。因此，Keggin 型杂多酸被认为是氧化脱木质素过程中较为合适的催化剂。例如：兰海瑞等^[31-32]探究了 3 种杂多酸（磷钨酸、磷钼酸、硅钼酸）催化氧化木质素及其模型物制备芳香醛。结果发现，硅钼酸催化氧化模型物的转化率最高可达 93.3%。此外，真实木质素的氧化产物分布与模型物产物分布特点相似，产物主要为酚类和芳香醛类化合物，并提出了一种催化机理（如图 1 所示）：在催化剂和氧化剂的共同作用下， C_α 上的羟基先被氧化成羰基，进而促进了 $\beta-O-4$ 键的断裂，然后发生 $C-O$ 键和 $C-C$ 键相继断裂而获得芳香醛酮类化合物。此外，作者还对比了不同载体和制备方法对催化性能的影响。其中，水热法制备的催化剂与载体结合最为牢固，且以氧化石墨烯为载体的磷钼酸催化性能最佳，负载后的催化性能下降，经 5 次循环后的转化率降低了 30%。

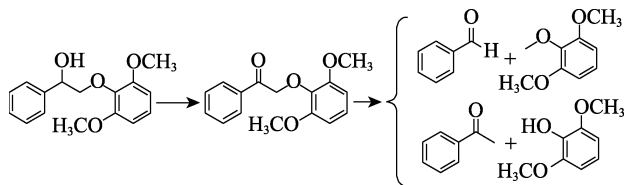


图 1 磷钨酸催化氧化木质素模型物可能的反应机理^[31]
Fig. 1 Possible mechanism of catalytic oxidation of lignin model over phosphotungstic acid^[31]

XU 等^[33]采用不同钒取代的 Keggin 型杂多酸（如 $K_5[SiVW_{11}O_{40}]$ 、 $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}]$ 和 $K_6H[SiV_3W_9O_{40}]$ ）催化氧化酶解木质素，发现均表现出良好的催化性能。其中，以 $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}]$ 的催化效果最佳，氧化解聚产物的总收率可达 53%，主要产物为芳香族单体化合物。过程机理研究表明，该催化剂能够有效断裂 $\beta-O-4$ 键，使木质素相对分子质量显著下降，并且杂多酸的氧化还原能力随着钒的含量增加而增加，有助于提高转化率。钒的引入促使产生更高的氧化还原电位，而 $K_6H[SiV_3W_9O_{40}]$ 不遵循此规律是因为产物被过氧化。此外，该催化剂重复使用 5 次后催化活性无明显下降。基于此，作者提出该类催化剂是木质素转化过程中高效且稳定的催化剂。

此外，杂多酸作用于酚型和非酚型底物的催化氧化过程并不相同。酚型模型物是异裂机理而非酚型模型物主要是芳环单电子转移机理，但它们都可

以在苜基位置发生连续氧化反应^[34]。如甲氧基的存在能够提高苯环电子云密度，增强了苯氧自由基中间体的稳定性，从而有利于氧化反应的进行。因此，当甲氧基处在酚羟基邻位时，反应速率急剧上升。基于此理论，紫丁香基（S）结构反应最快，愈创木基（G）次之，而对羟基苯基（H）结构则反应最慢。通过研究可发现，木质素是否为酚型结构以及所含甲氧基数目的多少（即 G、S、H 比例）都会对反应产生影响，从而影响氧化产物的结构及产率。

另一方面，鉴于杂多酸催化解聚木质素过程中会产生多种高活性的木质素自由基中间体（如苯氧自由基），而这些自由基的偶联反应会导致木质素发生缩合反应，从而抑制了解聚的进行。因此，在反应过程中可通过加入甲醇、乙醇等封端剂以便抑制木质素自由基的缩合。

目前，杂多酸是木质素氧化增值过程中具有吸引力的绿色环保催化剂之一，尤其在工业上具有一定的经济效益，这对能源、环境和社会各方面可产生积极作用。

1.3 复合金属氧化物

纳米金属材料因具有晶界比例、比表面能和表面原子比例大等特点而被应用于木质素催化氧化制备芳香醛的研究中。JEON 等^[35]在以 Cu-Mn 混合氧化物〔Cu/Mn 物质的量比分别为 1 : 0、3 : 1、1 : 1、1 : 3〕催化氧化木质素制备香草醛的研究中发现，与纯铜和锰氧化物相比，混合氧化物表现出非化学计量尖晶石结构（ $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ ）和较高的比表面积。尖晶石结构的形成有利于氧化还原能的提高和氧迁移率的增强，从而对木质素催化氧化反应具有更高的活性。然而，较高的 Cu 含量会导致 Cu-Mn 混合氧化物的表面氧浓度增加（如图 2 所示），从而致使香草醛过氧化为香草酸，导致香草醛产率降低。另外，反应温度超过 150 °C 时会提升催化性能，同时会降低香草醛的产率。对此，作者提出了该催化剂的催化氧化机理（如图 3 所示）：首先，氧化剂 H_2O_2 被解离吸附在 $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 表面上并分解为 O_2 ， O_2 在氧空位（ $Mn^{4+}-\square-Cu^+$ ）处转变成表面氧物种（ O^* ），接着形成 $Mn^{3+}-[O^*]-Cu^{2+}$ ；然后，借助表面氧物种的作用将木质素模型物松柏醇转化为香草醛。此外，香草醛是否会被氧化成香草酸取决于复合氧化物催化剂的 Cu 含量。如较高的 Cu 含量会增加催化剂表面上 CuO 位点的数量，从而影响催化剂表面氧空位浓度，这将会导致香草醛过氧化反应的发生。而在碱性湿式氧化条件下，含有更多表面氧物种的富铜催化剂可以促进整个氧化反应的进行，这与 DENG 等^[36-37]早期以 $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ 和 $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ 催化剂催化氧化木质素的研究结果一致。这是由于 Cu

的掺杂可以提高表面物种的迁移率和催化剂表面对氧化剂中氧的吸附能力^[38], 从而提高催化活性。

基于此, 可以通过调控复合氧化物中 Cu 的含量来选择性生产香草醛或香草酸。

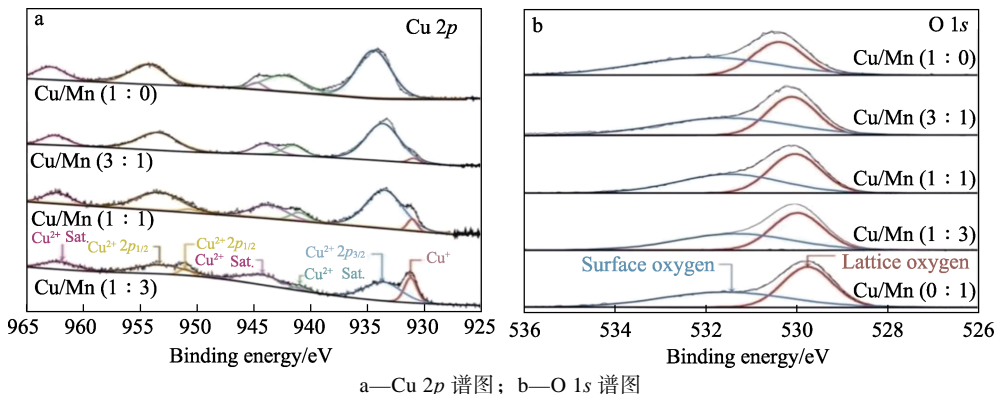


图 2 Cu-Mn 混合氧化物的 XPS 谱图^[35]
Fig. 2 XPS spectra of Cu-Mn mixtures^[35]

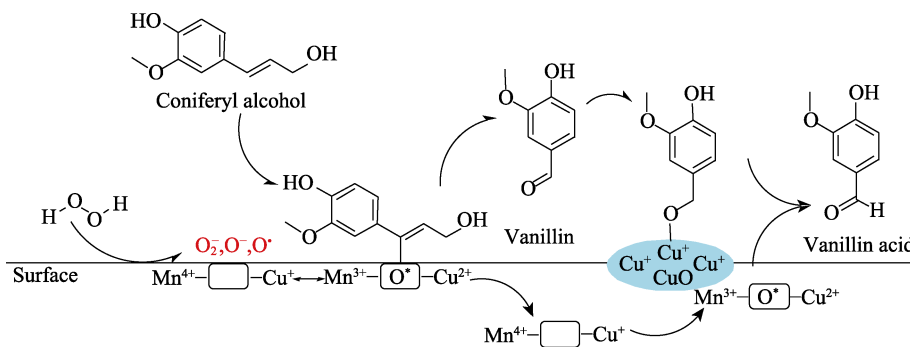


图 3 Cu-Mn 混合氧化物催化木质素氧化制备香草醛和香草酸的反应途径^[35]
Fig. 3 Proposed reaction pathways for lignin oxidation to prepare vanillin and vanillic acid over copper-rich catalysts^[35]

另一方面, 由于钙钛矿型复合氧化物具有良好的 O²⁻ 和电子传导能力、稳定的晶体结构、独特的电磁性能以及优异的氧化还原等性能^[39-40], 因此, 钙钛矿型复合氧化物用于催化氧化木质素制备高附加值化学品也吸引了众多研究者的关注。例如, ANSALONI 等^[41]探究了钙钛矿型氧化物对蒸汽爆破麦秸木质素湿式空气氧化(水或其他水溶液为溶剂, 150 °C, 2 h, 初始气压 2 MPa)的影响。结果表明, 木质素溶解率为 53.0%, 芳香族化合物的收率为 1.3%。其中, 香草醛为主要产物, 产率为 0.77% (基于木质素)。另外, SAHA 等^[42]以 CuZrO₃ 钙钛矿型催化剂催化氧化香草醇发现, 当 ZrO₂ 负载量较高时, Cu 会与 ZrO₂ 晶格之间存在相互作用, 有助于形成高浓度的 Cu—O—Zr 键(反应活性位), 从而提高催化剂的氧化还原性能。当 Cu 与 Zr 物质的量比为 1 : 2 时, 在温和条件下该反应有 91% 的转化率及 76% 的香草醛选择性, 如图 4 所示, 这与该催化剂表面具有大量的表面氧空位密切相关, 使得该催化剂在较低温度下具有良好的氧化还原性能, 从而提高了其催化活性。此外, 该催化剂能循环使用 4 次且催化活性没有明显下降。

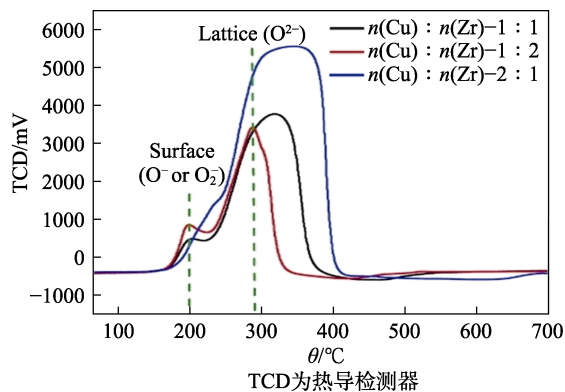


图 4 Cu 和 Zr 不同物质的量比的 CuZrO₃ 催化剂的 H₂-TPR 曲线^[42]
Fig. 4 H₂-TPR profiles of CuZrO₃ catalysts with different molar ratios of Cu to Zr^[42]

最近, LI 等^[43]以钙钛矿型氧化物为催化剂, 探讨了反应过程因素对催化氧化脱碱木质素制备紫丁香醛收率的影响, 得到最佳反应条件为: 脱碱木质素 0.60 g, LaFe_{0.2}Cu_{0.8}O₃ 0.60 g, 1 mol/L NaOH 溶液 30 mL, 反应温度 160 °C, 反应时间 2.5 h, O₂ 压力 0.80 MPa, 在此条件下紫丁香醛收率为 10.0%。并且该催化剂经过 4 次循环使用后仍保持较高的催化活性。

基于上述结果可发现,以 Cu 基复合金属氧化物催化氧化木质素过程中,随着 Cu 含量的增加,有利于香草醛的生成,但 Cu 含量过高会导致香草醛过氧化为香草酸,其反应程度主要取决于催化剂表面氧物种浓度的变化。鉴于此,今后有关这方面的研究可通过采取选择性地调控金属氧化物表面氧空位浓度的策略以定向生产芳香醛。不同金属催化

体系催化氧化木质素制备芳香醛的活性对比结果如表 1 所示。可以看出,不同金属催化剂应用于不同木质素模型物的催化氧化中,转化率均在 90% 以上。然而,应用于真实木质素中的转化率在 42.3%~87.0% 之间,且芳香醛的产率较低。其中,钙钛矿型 $\text{LaFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_3$ 催化剂催化氧化脱碱木质素中芳香醛的产率最高,达 10%。

表 1 金属催化剂催化氧化木质素及其模型物制备芳香醛的效果对比

Table 1 Effect comparison of metal catalysts in the catalytic oxidation of lignin and its model compounds for the preparation of aromatic aldehydes

催化剂类型	催化剂	溶剂	氧化剂	反应条件	原料	转化率/%	产率/%	文献
过渡金属	$\text{ZrCl}_4\text{-NaOH}$	乙腈/水	O_2	140 °C, 2 h	玉米芯木质素	42.3	3.7	[26]
	$\text{VO}(\text{acac})_2\text{-Cu}(\text{OAc})_2$	NaOH	O_2	150 °C, 10 min	软木硫酸盐木质素	—	3.5	[27]
杂多酸	磷钼酸	γ -戊内酯/水	O_2	150 °C, 5 h	木质素模型物	92.6	—	[31-32]
	$\text{K}_6[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$	甲醇/水	O_2	150 °C, 3 h	酶解木质素	87	5.85	[33]
复合金属氧化物	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	NaOH	H_2O_2	150 °C, 1 h	松柏醇	—	6.8	[35]
	LaFeO_3	NaOH	空气	150 °C, 2 h	蒸汽爆破麦秸木质素	53	0.77	[41]
	CuZrO_3	乙腈	空气	120 °C, 2 h	香草醇	91	—	[42]
	$\text{LaFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_3$	NaOH	O_2	160 °C, 2.5 h	脱碱木质素	—	10	[43]

注:“—”代表文献中未提及;产率均为芳香醛产率。下同。

2 有机催化氧化

有机催化通常是以氮、硫或磷原子作为活性位点,可用来催化活化 O_2 或 H_2O_2 。其中,2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)、甲基三氧铈(MTO)和 Salen 配合物是常用有机催化剂。

2.1 MTO 和 TEMPO

木质素是一种酚类高聚物,其模型化合物也多是酚类物质。常将酚型或非酚型的单体和二聚体模型物用于 MTO/ H_2O_2 体系研究中。例如:何金义等^[44]采用 MTO 催化氧化异丁香酚制备香草醛。结果表明,当 MTO 用量为 0.9% (以异丁香酚质量计),在 60 °C 下反应 4 h 时,香草醛产率达到 82.9%,并且转化率为 86.3%。但随着催化剂用量的增加,转化率和产率均有所下降。作者推测,这是由于催化剂达到一定用量时,导致副反应的发生,从而引起转化率和产率均降低。TEMPO 是一类稳定的氮氧自由基化合物,其未成对电子在氮原子和氧原子之间离域。基于结构的这种特殊性,使得 TEMPO 在一般的有机环境下得以稳定存在,因而在木质素及其模型化合物催化转化中也有应用。木质素模型物在 TEMPO 催化体系中获得的主要产物是醛酮类化合物,而不同的 TEMPO 催化体系会生成不同的降解产物。对于相同的 TEMPO 催化体系因反应条件不同,底物的转化率及解聚产物的产率也会有所差异。例如,ZHENG 等^[45]先制备了 TEMPO@ SiO_2 催化剂,

然后将其与 Cu 结合,应用于香草醇(VAL)转化为香草醛(VN)的研究中。研究表明,香草醇的转化率可达 96.0%,香草醛的选择性为 96.5%且产率高达 92.6%。随后,探究了催化剂组成对 VAL 转化率的影响。结果发现,单独使用 Cu 时 VAL 转化率 < 30% 且 VN 产率可以忽略不计。而当采用 TEMPO@ SiO_2 时,VAL 的转化率虽与 Cu 的结果相近,但会有大量的 VN 生成,且选择性较高(> 60%)。此外,作者还考察了铜盐对香草醇转化率的影响。研究发现,采用 CuBr 时的转化率高于 CuI 和 CuCl,这可能是由于使用不同的铜盐,产生了一些不溶性副产物^[46]。

近期,LI 等^[47]以二维纳米叶状多孔氢氧化铜(NPCHN)与 TEMPO 相结合的方法共同催化香草醇转化为香草醛。研究发现,单独使用 NPCHN 或 TEMPO 时几乎不能转化香草醇。但两者组合后,香草醛的选择性可达到 100%,这优于许多先前文献所报道的结果。作者也提出了反应过程机理(如图 5 所示):首先,香草醇与 NPCHN 中 Cu—OH 基反应,TEMPO 自由基与香草醇的过渡态反应以消除质子;然后,通过与 O_2 的反应将所得的 TEMPOH 转移到 TEMPO 自由基上;最后,通过 NPCHN、TEMPO 和 O_2 的催化循环,香草醇分子可被选择性地持续氧化,最终得到香草醛,并且, NPCHN 可回收再利用。此结果有助于开发基于 TEMPO 的氧化工艺,从而实现木质素衍生物的增值利用。

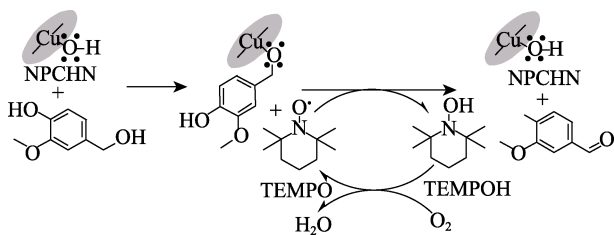


图 5 TEMPO/NPCHN 将香草醇转化为香草醛的可能反应途径^[47]

Fig. 5 Possible reaction pathways for conversion of vanillyl alcohol to vanillin over TEMPO/NPCHN^[47]

基于上述研究结果可发现, 关于 TEMPO 催化氧化解聚木质素及其模型物的研究中, TEMPO 催化剂的用量以及载体的选择显著影响反应效率以及产物选择性。此外, 在后续研究中, 应使用更接近天然木质素的模型物用于反应研究, 从而能更深入地阐释 TEMPO 催化氧化木质素大分子的过程机理。

2.2 Salen 型配合物

Salen 型配合物是在四齿配体席夫碱的基础上发展而来的化合物, 其中多种过渡金属 Salen 型配合物可有效催化活化 O_2 和 H_2O_2 , 因此, 被广泛用作氧化反应中的催化剂^[34,48]。鉴于此, Co-salen 型配合物在木质素及其模型化合物的转化中也受到了关注。例如, 钴-席夫碱催化剂在温和条件下, 通过 O_2 和过渡金属的结合能获得高附加值的醛和醌。目前, Co-席夫碱催化氧化的公认机理涉及到 O_2 的活化形成 Co^{III} -超氧加合物 (如图 6 所示), 然后 Co^{III} -超氧加合物从底物 (如木质素及其模型物) 上除去酚氢以形成苯氧基, 该苯氧基与 Co^{III} -超氧加合物反应形成过氧中间体, 该中间体进行后续重排以形成醌和醛或两者都有^[49]。此外, 轴向配体 (如吡啶) 的存在已被证明可以促进 Co^{III} -超氧化物的形成^[50]。例如: COOPER 等^[49]通过结合理论计算和实验方法来研究 Co-salen 型配合物催化氧化木质素的单体模型物 (H、G 和 S 型) 生成苯甲醛和苯醌产物的机理。通过实验研究发现, 采用吡啶配体配位的 Co-salen 型配合物催化剂可有效地将 S 型底物氧化成二甲氧基苯醌, 但以 G 和 H 型为底物时并未发生氧化。然后, 结合密度泛函理论计算发现, 从能量角度来看, 该催化剂在临氢氛围下是不利于再生的, 因为氢会阻止其被氧化。相比之下, S 型更容易促进催化剂再

生, 并能获得产率为 99.0% 的二甲氧基苯醌。在不添加吡啶配体时, 丁香醇产生二甲氧基苯醌产率为 36.0%, 且紫丁香醛产率为 23.0%。然而, 对于 G 型和 H 型木质素模型物来说, 即使加入吡啶也没有观察到醌的形成。因为 G 型木质素模型物的氧化是通过添加体积庞大的非配位碱实现的, 致使甲氧基苯醌的产率高达 68.0%。因此, 增强 G 型木质素模型物氧化的可行策略是通过使用具有位阻的氮碱或将体积较大的取代基添加至催化剂, 而无需添加外部轴向配体^[51-52]。

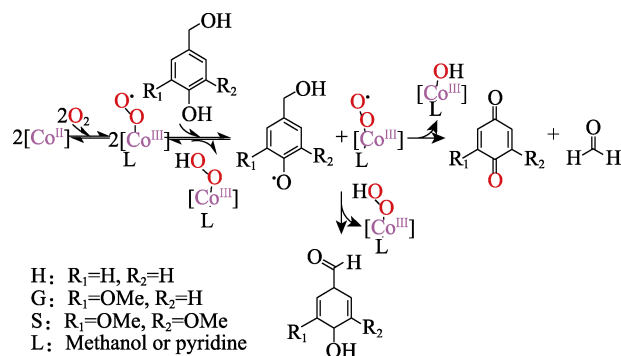


图 6 Co-salen 催化氧化酚型木质素模型物生成醌和醛的公认机理^[49]

Fig. 6 Generally accepted mechanism of Co-salen catalyzed oxidation of lignin phenolic models to form quinones and aldehydes^[49]

这些结果表明, 配体的空间位阻可能具有调控催化剂反应性能潜力, 即可通过添加含氮碱或能促进催化剂再生的助催化剂来增强 Co-席夫碱催化剂的活性。这类 Co-salen 型催化剂的可调控性为木质素结构单元的选择性氧化提供了理论指导, 从而有助于推动 Co-席夫碱催化剂在温和条件下用于木质素大分子催化氧化制备芳香醛的发展。表 2 对比了几种有机催化氧化木质素模型物制备芳香醛的活性结果。可以看出, 除 Co-salen 催化剂外, 其他催化剂催化不同木质素模型物的转化率均达到 80% 以上, 且产率也在 80% 以上。而 Co-salen 作催化剂时, 紫丁香醛产率仅为 23%, 主要是由于其余的氧化产物均为二甲氧基苯醌, 这些结果表明, 可通过使用不同有机催化剂选择性催化转化木质素模型物, 从而实现氧化产物的调控。

表 2 有机催化氧化木质素模型物的催化效果对比

Table 2 Comparison of catalytic effect of organic catalytic oxidation of lignin models

催化剂	溶剂	氧化剂	反应条件	原料	转化率/%	产率/%	文献
MTO	叔丁醇	H_2O_2	60 °C, 4 h	异丁香酚	86.3	82.9	[44]
TEMPO@SiO ₂ /Cu	异丙醇	空气	30 °C, 0.5 h	香草醇	96.0	92.6	[45]
TEMPO/NPCHN	异丙醇	—	140 °C, 2 h	香草醇	99.0	100.0	[47]
Co-salen	甲醇	O_2	室温, 1 h	丁香醇	—	23.0	[49]

3 电化学催化氧化

基于以环境友好型为导向, 电催化氧化法是木质素解聚的一种更为环保的替代方法, 因为在反应过程中不需要使用到类似其他反应中的氧化剂。近年来, 电化学催化氧化技术在木质素及其模型物增值途径中也得到了广泛研究^[53-54]。表 3 列出了几种电化学催化氧化木质素的效果对比研究。其中, 电极性质是不可忽略的因素, 其会使得解聚产物(如芳香化合物)的产率有所不同。例如: ZIRBES 等^[55]探究了不同阳极材料对硫酸盐木质素催化氧化香草醛产率的影响。结果表明, 镍基和钴基材料具有高度选择性, 但钴基材料存在腐蚀性问题。因此, 为了有利于工业化应用, 作者使用了泡沫镍电极, 在

38 mA/cm² 的高电流密度下产率为 0.9%~1.0%, 并且该电极在经过 6 个活化步骤后产率比原电极使用时增加了 160%。类似地, 电解质对氧化产物的产率也有所影响。如离子液体具有良好的导电性和对生物物质良好的溶解性, 以及与其他电解质相比有较宽的电化学稳定电位窗口等特点^[56], 因而可被用作木质素电化学氧化电解质。DIER 等^[57]报道了在可重复使用的离子液体中实现可持续电化学解聚木质素为增值化学品的的方法。在此方法中, 通过使用 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐和三乙基甲磺酸铵盐作为可重复使用的离子液体, 对碱木素和有机溶剂木质素进行电化学降解研究。结果表明, 所涉及的电解质材料能被完全回收再利用, 保证了此方法的可持续性。

表 3 电催化氧化木质素的催化效果对比

Table 3 Comparison of catalytic effects of electrocatalytic oxidation of lignin to aromatic aldehydes

催化剂	溶剂	反应条件	原料	产率/%	文献
泡沫镍电极	—	80 °C, 38 mA/cm ²	硫酸盐木质素	0.9~1.0	[55]
TEMPO/4-乙酰氨基-TEMPO	水/甲酸	110 °C, 24 h	白杨木质素	8.6	[58]
泡沫镍电极	KOH 溶液	0.5 V, 1 h	有机溶剂木质素	17.5	[59]

RAFIEE 等^[58]构建了将木质素伯醇模型物通过选择性氧化成相应羧酸的电化学方法。该方法以 TEMPO 和 4-乙酰氨基-TEMPO 为催化介质, 于温和碱性条件下通过将氨氧自由基氧化为氧铵物种来引发反应。随后, 作者将此法应用于从白杨中提取的木质素大分子研究中, 并证明了同样可有效氧化降解木质素。其中, 香草醛和紫丁香醛的总产率为 8.6%。此外, 作者还提出了相关过程机理。例如: 在酸性条件下, 氧铵物种通过双分子氢化物转移机理促进醇氧化, 从而有利于木质素的仲醇反应, 而在碱性条件下, 该反应遵循内球机理^[58]。

最近, YAN 等^[59]报道了镍基催化剂电化学催化有机溶剂木质素转化为平台化学品的增值技术。在碱性条件下, 以低成本的镍泡沫作为工作电极, 作者探讨了 3 种廉价的乙醇有机溶剂木质素(甘蔗、白杨和火炬松)的电化学增值。在这种电化学解聚方法中, 香草醛和紫丁香醛的总收率高达 17.5%。此外, 作者提出要想进一步提高催化剂性能, 可以在镍泡沫基础上采用电沉积金属镍纳米粒子的方法来制备三维层状多孔镍基电催化剂^[60]。

尽管目前电化学催化氧化技术对木质素的解聚以及改性极富吸引力, 但是反应过程中电力能源的消耗以及电解过程中生成的缩合产物易沉积在电极表面造成电极寿命缩短。因此, 在电催化氧化领域的未来工作应聚焦于开发具有高活性、对所施加电位具有稳定性的电催化剂, 对于木质素氧化增值过程应考虑成本效益。

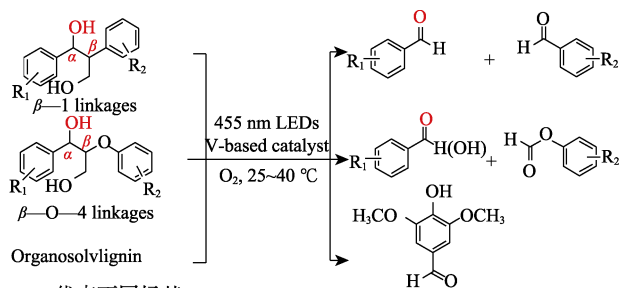
4 光催化氧化

近年来, 光催化氧化也被认为是木质素向相应平台化学品转化研究中具有应用前景的一种新型高级氧化技术。与热化学过程相比, 光化学反应具有更温和的条件和更短的反应时间且不会产生二次污染等优点^[61-63]。有关光催化氧化技术应用于几种木质素模型物的研究结果列于表 4。例如: AL-HUNAITI 等^[64]制备了纳米 NiFe₂O₄/TEMPO 用于香草醇的光催化氧化, 并应用于其他木质素模型物, 产率都在 80% 以上且选择性为 95%~99%。其中, 当 LED 功率为 7 W 时, 香草醛的产率高达 80%, 约是无灯光时产率的 5 倍, 这是由于光强度激发了价电子的产生, 从而对反应产生影响。

LIU 等^[65]探究了光辅助催化氧化降解木质素中 C—C 键, 即在可见光辅助下, 通过结合使用钒基催化剂的氧化策略可以实现选择性断裂木质素及 β -1、 β -O-4 连接键模型物中的 C—C 键。并指出可见光照射触发了底物与催化剂之间的单电子转移, 从而进一步引发了 C _{α} —C _{β} 键的选择性裂解形成自由基中间体。其中, VO(O'Pr)₃ 催化剂对酚型和非酚型 β -1 模型物均展现出选择性裂解 C _{α} —C _{β} 键的高转化率。此外, 在 VO(acac)₂ 催化下, *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺的加入也可使 β -O-4 模型物或木质素于室温下转化为芳族单体, 反应过程机理如图 7 所示。这种采用可见光辅助的需氧氧化方法为木质素高值化利用提供了一种新的策略。

表 4 光催化氧化木质素模型物的活性
Table 4 Activities of lignin models by photocatalytic oxidation

催化剂	溶剂	氛围	光源	反应条件	原料	转化率/%	产率/%	文献
NiFe ₂ O ₄ /TEMPO	乙腈/丙烯酸腈	空气	7 W LEDs	6 h, 室温	香草醇	83	80	[64]
VO(acac) ₂	乙腈	O ₂	9 W LEDs	8 h, 40 °C	B—O—4 模型物	100	48	[65]
VO(O ⁱ Pr) ₃	乙腈	O ₂	6 W LEDs	12 h, 室温	β—1 模型物	99	92	[65]
CeCl ₃	乙腈	N ₂	30 W LEDs	12 h, 室温	B—O—4 模型物	99	97	[66]



R₁, R₂代表不同烷基。

图 7 光催化氧化木质素及其模型物中 C_α—C_β 键的裂解^[65]
Fig. 7 Photocatalytic oxidation cleavage of C_α—C_β bonds in lignin and its models^[65]

类似地, WANG 等^[66]也研究了木质素结构中 C—C 键的选择性裂解, 他们提出了一种在室温下, 以 CeCl₃ 光催化解聚木质素中 C_α—C_β 键的裂解和胺化的方法。此过程(图 8)不需要任何预处理和并不发生 C—O 键断裂或 γ-CH₂OH 基团离去即可生成醛, 其中 3,4,5-三甲氧基苯甲醛产率高达 97.0%。此外, 在连续使用 10 个循环后, 这种催化体系仍可保持出色的催化性能。而且, 这种方法可通过打开或关闭外部光刺激来实现对反应的精准控制。同时, 该方法对于真实木质素的解聚同样有效。

尽管目前报道了一些有关光催化氧化技术应用于木质素及其模型物制备芳香醛的研究工作, 然而, 光催化氧化技术需要借助于额外的紫外光供给, 步骤繁琐, 成本较高, 对今后工业化应用的发展提出了挑战。

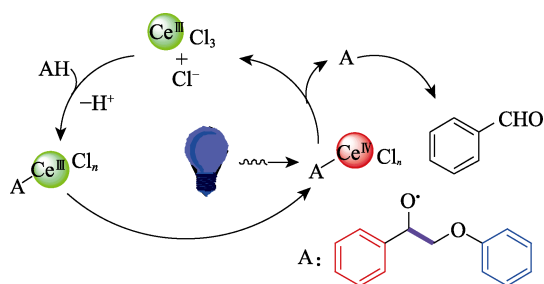


图 8 木质素模型物中 CeCl₃ 促进的光催化裂解和 C_α—C_β 键胺化的合理反应机理^[66]

Fig. 8 Rational reaction mechanisms for CeCl₃-promoted photocatalytic cleavage and C_α—C_β bond amination in lignin models^[66]

5 离子液体催化氧化

离子液体是低熔点盐, 由体积较大的不对称有

机阳离子和体积较小的有机或无机阴离子组成。其具有蒸汽压较低、化学稳定性高及结构可设计与性质可调控等优点, 同时在室温下以液态存在, 可以在较低温度下实现生物质原料的降解过程, 因此被称为绿色催化体系^[67]。近年来, 离子液体因可用于高选择性催化解聚木质素而引起了研究人员的广泛关注^[68]。

5.1 离子液体结合催化剂

DE GREGORIO 等^[69]报道了以 O₂ 或 H₂O₂ 为氧化剂, [HC₄im]HSO₄ 与钒基 POM 在催化木质素氧化解聚中存在协同作用。其中, 香草醛和紫丁香醛是油中最丰富的芳香族产物。此外, 5% POM (以 [HC₄im]HSO₄ 质量计) 条件下获得了最高的芳香醛产率。徐文彪^[70]构建了多活性位点的 IL-TEMPO-POMs 复合催化剂, 并用于催化氧化木质素。研究发现, 在 140 °C 下反应 1 h, 油产率为 50%, 木质素单体产率为 13.4% (主要为香草醛和紫丁香醛), 催化剂循环 5 次后木质素单体产率下降至 9.1%。然而, 单独使用离子液体和 TEMPO 对木质素降解无催化作用, 但加入 POMs 后产率大幅度提升, 且复合催化剂比单独使用 POMs 时表现出更优异的催化活性, 这可能是归因于 TEMPO 的存在, 使其对 C_α 羟基拥有更强的氧化能力。此外, 离子液体提供了特殊的反应活性, C_α 羟基氧化后的木质素溶解性增加, 降低了传质障碍, 从而展现出较高的催化活性。如图 9 所示, 反应过程中硝酰自由基被 POMs 氧化后生成的亚硝鎓离子对木质素侧链 C_α 羟基具有较高的氧化性, 可以降低木质素侧链的键能, 从而实现侧链上 β—O—4 键的高选择性断裂, 完成木质素从大分子向单体的转化。

5.2 无添加其他催化剂

鉴于离子液体既能用作溶剂又能作为催化剂使用的特点^[71], ZAKARIA 等^[72]合成了 3 种不同阴离子的酸性离子液体, 并用于稻壳再生木质素的氧化解聚研究。结果表明, 以 [C₃SO₃HMIM][HSO₄] 为催化剂, 在 120 °C 下反应 1 h 后达到最佳解聚产率 (92%), 主要产物为芳香醛酮和芳香酯。该离子液体解聚产率最高归因于 HSO₄⁻ 提供了强酸性环境, 有利于氧化产物的生成, 这与前人所报道的研究结果

相吻合^[73-75]。最近, LI 等^[76]探究了碱木质素在 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐 ([C₂C₁im]OAc) 中无外加催化剂下氧化解聚反应(O₂ 1.5 MPa, 温度 80~100 °C, 时间 2~5 h)。结果表明, 咪唑鎓阳离子和乙酸根阴离子成功地提高了碱木质素 (AL) 的转化率。在所研究的醋酸咪唑盐离子液体中, [C₂C₁im]OAc 展现出最优的催化活性, AL 的转化率最高。此外, 在 [C₂C₁im]OAc 中加入 0.10~0.25 mL 水, 约 77.2% 的 AL 在 100 °C 下反应 2 h 后可解聚成小分子可溶性产物, 产物主要由酚类组成 (包括香草醛), 并发现木质素氧化解聚程度与阳离子种类有关。而且回收的离子液体 (每次回收率约 90%) 直到第 5 个循环后才观察到活性下降。这些结果表明, [C₂C₁im]OAc 体系是一种简便有效的木质素氧化解聚催化体系。机理研究发现, 木质素解聚程度受到离子液体和木质素 (或反应中间体) 的分子间相互作用 (即 π - π 堆

积和氢键) 的影响, 咪唑鎓阳离子通过分子相互作用活化木质素单元间连接键, 致使这些键容易断裂。具有亲核性的乙酸根阴离子在 O₂ 和水存在下进攻这些连接键并发生断裂。此外, 咪唑环上的长烷基侧链会增加这些相互作用的空间位阻, 因为烷基侧链是给电子基团, 电子云密度的增加削弱了与木质素的相互作用, 从而抑制了木质素的解聚。然而, 需要进一步评估该过程的经济性和可操作性。

通过利用离子液体的阴离子和阳离子的可调节性, 为木质素及其模型化合物的降解提供了更多的可能性。但是在使用时需要考虑离子液体的成本、毒性、氧化稳定性、产物分离和离子液体的回收等因素。因此, 开发绿色、经济高效、低成本的离子液体催化体系对今后木质素的转化利用具有重要的理论与现实意义。表 5 列举了几种有关离子液体应用于催化氧化木质素的活性对比。

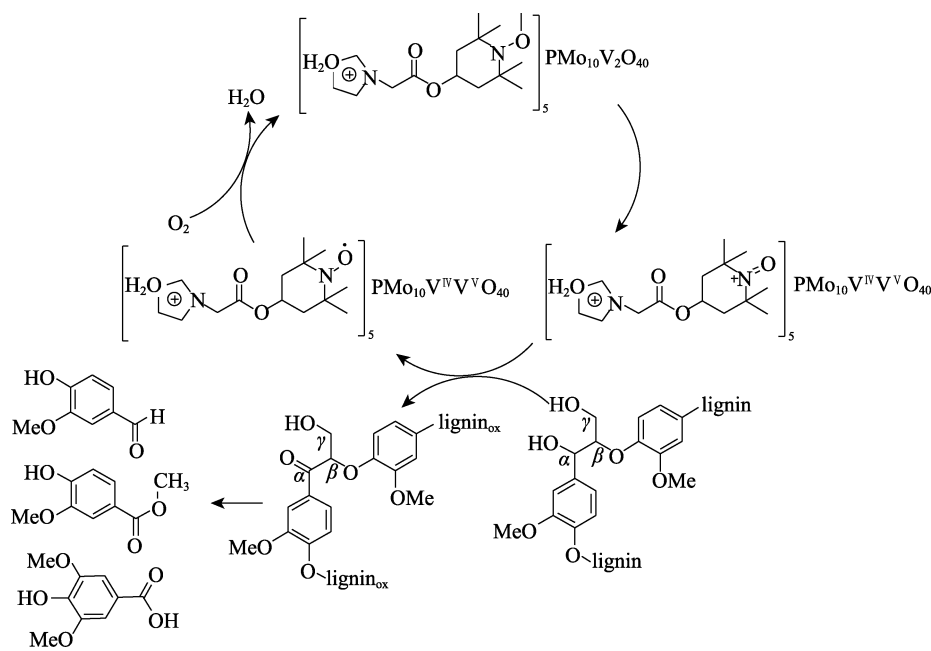


图 9 IL-TEMPO-POMs 催化转化木质素的可能机理^[70]

Fig. 9 Possible mechanism of catalytic conversion of lignin over IL-TEMPO-POMs^[70]

表 5 离子液体催化氧化木质素的催化活性对比

Table 5 Comparison of catalytic activities of lignin by ionic liquids

催化类型	催化剂	溶剂	氧化剂	反应条件	原料	转化率/%	产率/%	文献
结合催化剂	[HC ₄ im]HSO ₄ -钼基 POM	—	O ₂ 或 H ₂ O ₂	100 °C, 5 h	柳木木质素	—	3.7	[69]
	IL-TEMPO-POMs	乙醇/水	O ₂	140 °C, 1 h	木质素	—	13.4	[70]
无催化剂	[C ₃ SO ₃ HMIM][HSO ₄]	甲醇/水	—	120 °C, 1 h	稻壳再生木质素	92	—	[72]
	[C ₂ C ₁ im]OAc	水	O ₂	100 °C, 2 h	碱木质素	77.2	—	[76]

注: [HC₄im]HSO₄ 为 Butylimidazolium hydrogen sulfate-H₅[PMo₁₀V₂O₄₀]; POM 为多金属氧酸盐; IL 为离子液体缩写; [C₃SO₃HMIM][HSO₄] 为 1-Methyl-3-(3-sulfopropyl)-imidazolium hydrogen sulfate; [C₂C₁im]OAc 为 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate。

由于木质素大分子结构的复杂性和刚性, 很难有一种方法可在工业上产生可观的经济效益, 并能

满足木质素在工业上大规模应用的需求。因此, 研究人员应致力于寻求一种绿色高效、安全无毒的氧

化剂与具有选择性氧化特定木质素结构的催化剂, 尽最大可能地氧化降解木质素以生产芳香醛等精细化学品, 并且在经济效益上具有一定的优势。

6 结束语与展望

木质素是生物质中含量最丰富的芳香聚合物, 被认为是生产可再生生物材料和芳香族化合物的一种极具吸引力的原料。然而, 由于木质素大分子存在固有的异质性、多分散性及可变的官能团等特点, 导致其资源化利用受限。鉴于此, 许多研究者致力于探寻不同转化技术以实现木质素资源化利用。相比之下, 催化氧化制备芳香醛是木质素资源增值过程中一种具有应用前景的技术, 其为代替化石燃料在化工和制药行业中制备高度官能化的芳香醛提供了可能。通过综述木质素催化氧化制备芳香醛化合物的各种催化体系可以发现, 催化活性及产物产率随着不同催化体系及木质素结构而变化。尽管许多研究者相继提出了木质素催化氧化制备芳香醛的各种策略和催化过程机理, 但目前芳香醛的选择性和产率较低(基于木质素在 5%~30%之间)及产物分离提纯困难。此外, 研究主要是聚焦于简单的木质素模型化合物, 而有关真实木质素催化氧化的研究相对匮乏或结果参差不齐。另一方面, 关于特定结构的木质素在单一溶剂体系或催化体系中的氧化解聚机理研究相对较少, 也没有系统研究催化剂和溶剂性质对特定反应体系的影响。

基于以上问题, 从经济环境和木质素资源化利用角度来看, 今后有关木质素催化氧化制备芳香醛的重点应聚焦于以下几个方面:

(1) 根据不同提取方法而获得的木质素结构的差异性, 合理设计催化剂和匹配溶剂, 而不是着眼于催化剂的通用性。此外, 有关催化剂的设计应聚焦于非贵金属催化剂的开发利用。例如: 可以利用复合金属氧化物的催化活性与表面氧空位的关联性, 从而通过选择性调控金属氧化物的表面氧空位来实现木质素定向催化转化制备芳香醛。

(2) 通过新兴的学术案例提出一些基于非常规活化方法或活化介质的前沿技术(如微波辅助加热技术), 这些技术的开发有利于提供新的反应性。因为通常高压反应釜的升温 and 降温过程会引发副反应的发生, 从而导致单体产率下降, 即在升温阶段存在一定程度的解聚和产物的缩合。因此, 要想获得高产率的单体需在加热阶段中快速升温, 而普通的高压反应釜并不能满足快速升温的要求。

(3) 现在仍然需要解决的一个重要问题是开发低能耗、绿色分离技术以便在氧化后分离纯化精细

化学品。例如: 可利用新型溶剂-离子液体的可设计性及其独特的属性, 有望开发新的分离技术, 以便分离纯化木质素氧化过程中的高附加值平台化学品。

(4) 在开发以上这些新流程的基础上, 需要从间歇式反应过渡到(放大的)连续性生产过程。因为木质素转化为高附加值燃料或者化学品要应用到工业生产中, 必然需要从间歇式反应过渡到连续性生产过程。此外, 对生态效率 and 经济效益方面的评估需要更系统地进行, 以便将在实验室规模下获得的重大成果进一步转化 and 实施到中试规模应用中。

总而言之, 仍需应对这些挑战, 而且还需要在工业规模上开发有吸引力的工艺。关键是要开发具有经济效益的化学增值技术, 以便将目前 98% 未开发的木质素资源实现高值化利用, 并提高社会对这一重要问题的关注。

参考文献:

- [1] CHEN X J (陈学军), DING X (丁翔), XU K Y (徐科宇). State-of-the-art review of lignin and its derivatives on the soil properties modification[J]. *Soil Engineering and Foundation (土工基础)*, 2021, 35(2): 156-160.
- [2] LIU X D, JIANG Z C, FENG S S, *et al.* Catalytic depolymerization of organosolv lignin to phenolic monomers and low molecular weight oligomers[J]. *Fuel*, 2019, 244: 247-257.
- [3] SUN R C. Lignin source and structural characterization[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(17): 4385-4393.
- [4] SUN N (孙楠), ZHANG K X (张凯鑫), GUO Z X (郭子旭), *et al.* Research progress on the application of plant-based biomass resources in self-healing materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1729-1736.
- [5] ZHANG T (张通), BAI F D (白富栋), LI Z (李政), *et al.* Preparation of polyurethane rigid foams using fermentation residue of corn stalk[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(9): 1491-1495.
- [6] ZHANG W B (张文博), LI S C (李思纯), MA J Z (马建中), *et al.* Application of graphene oxide/natural polymer composite absorbents in water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 683-693.
- [7] PANG J (庞杰), WANG S K (王赛珂), YANG Y M (杨一鸣), *et al.* Application progress of magnetic lignocellulose biochars in water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 34-46.
- [8] ZHANG X H, JIANG W K, MA H, *et al.* Relationship between the formation of oligomers and monophenols and lignin structure during pyrolysis process[J]. *Fuel*, 2020, 276: 118048.
- [9] HU Y Z (胡育珍), ZHANG Q (张琦), WANG C G (王晨光), *et al.* Progress in catalytic oxidative depolymerization of lignin[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2019, 33(3): 505-515.
- [10] LIU J (刘钧), WANG J (王菊), YUE Y Y (岳莺莺), *et al.* Solubility selectivity for lignin of eucalyptus in deep eutectic solvents[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(11): 1287-1294.
- [11] CHU J Y (褚江勇). The study of depolymerization mechanism of lignin and lignin model compounds by thermochemical conversion[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2018.

- [12] ZHANG S D (张淑迪). Study on extraction of lignin and hydrogenation by deep eutectic solvents[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [13] WONG S S, SHU R Y, ZHANG J G, *et al.* Downstream processing of lignin derived feedstock into end products[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(15): 5510-5560.
- [14] CHEN B Y (陈冰玉), QIU M W (邱明伟). Progress on reaserch of depolymerization of lignin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2019, 35(6): 157-164.
- [15] SHU R Y (舒日洋), XU Y (徐莹), ZHANG Q (张琦), *et al.* Progress in catalytic depolymerization of lignin[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报)*, 2016, 67(11): 4523-4532.
- [16] AIJAZ A, ZHU Q L, TSUMORI N, *et al.* Surfactant-free Pd nanoparticles immobilized to a metal-organic framework with size- and location-dependent catalytic selectivity[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(13): 2577-2580.
- [17] YUAN Z, EDEN M R. Recent advances in optimal design of thermochemical conversion of biomass to chemicals and liquid fuels[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2015, 10: 70-76.
- [18] LIU S J (刘思洁), LU Y L (陆燕玲), HUANG J R (黄家荣), *et al.* Selective conversion of biomass catalyzed by ionic liquids[J]. *Scientia Sinica (Chimica) (中国科学: 化学)*, 2021, 51(10): 1382-1390.
- [19] MA C H (马春慧), SUN J D (孙晋德), LI W (李伟), *et al.* Application progress of ionic liquids in the field of lignin depolymerization[J]. *Journal of Forestry Engineering (林业工程学报)*, 2021, 6(5): 14-26.
- [20] DAS L, KOLAR P, SHARMA-SHIVAPPA R. Heterogeneous catalytic oxidation of lignin into value-added chemicals[J]. *Biofuels*, 2012, 3(2): 155-166.
- [21] TARABANKO V E, TARABANKO N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: General process trends and development prospects[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, 18(11): 2421.
- [22] SUN K K, CHEN S J, ZHANG J W, *et al.* Cobalt nanoparticles embedded in N-doped porous carbon derived from bimetallic zeolitic imidazolate frameworks for one-pot selective oxidative depolymerization of lignin[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(4): 1264-1271.
- [23] ZHAO L, SHI S, ZHU G Z, *et al.* Au-Pd alloy cooperates with covalent triazine frameworks for the catalytic oxidative cleavage of β -O-4 linkages[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(24): 6707-6716.
- [24] LI S Y, HAO Z K, WANG K X, *et al.* Visible light-enabled selective depolymerization of oxidized lignin by an organic photocatalyst[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(76): 11243-11246.
- [25] DENG W P, ZHANG H X, WU X J, *et al.* Oxidative conversion of lignin and lignin model compounds catalyzed by CeO₂-supported Pd nanoparticles[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(11): 5009-5018.
- [26] LIN F, LIU C, WANG X, *et al.* Catalytic oxidation of biorefinery corn cob lignin *via* zirconium(IV) chloride and sodium hydroxide in acetonitrile/water: A functionality study[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 675: 203-212.
- [27] WALCH F, ABDELAZIZ O Y, MEIER S, *et al.* Oxidative depolymerization of kraft lignin to high-value aromatics using a homogeneous vanadium-copper catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11: 1843-1853.
- [28] CHEN Y G (陈彦广), AN H Y (安宏宇), HAN H J (韩洪晶), *et al.* Research progress on catalytic oxidation of lignin[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2018, 46(11): 245-248.
- [29] EVTUGUIN D V, NETO C P. New polyoxometalate pro-moted method of oxygen delignification[J]. *Holzforchung*, 1997, 51(4): 338-342.
- [30] WEINSTOCK I, ATALLA R, REINER R, *et al.* A new environmentally benign technology and approach to bleaching kraft pulp. Polyoxometalates for selective delignification and waste mineralization[J]. *New Journal of Chemistry*, 1996, 20(2): 269-275.
- [31] LAN H R (兰海瑞). Appling two heteropoly acid in preparation of aromatic compounds from lignin *via* catalytic oxidation[D]. Changji: Changji College (昌吉学院), 2018.
- [32] LAN H R (兰海瑞), HONG L (洪亮), SONG W L (宋武林), *et al.* Preparation of aromatic aldehydes by catalytic oxidation of lignin with silicomolybdic acid[C]//The Eleventh National Conference on Environmental Catalysis and Materials (第十一届全国环境催化与环境材料学术会议), 2018: 1.
- [33] XU W B, LI X Y, SHI J Y. Oxidative depolymerization of cellulosytic enzyme lignin over silicotungvanadium polyoxometalates[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(3): 564.
- [34] ZHANG H F (张海峰), YANG J Y (杨军艳), WU J X (吴建新), *et al.* Research progress of lignin oxidative degradation[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2016, 36(6): 1266-1286.
- [35] JEON W, CHOI I H, PARK J Y, *et al.* Alkaline wet oxidation of lignin over Cu-Mn mixed oxide catalysts for production of vanillin[J]. *Catalysis Today*, 2020, 352: 95-103.
- [36] DENG H B, LIN L, LIU S J. Catalysis of Cu-doped Co-based perovskite-type oxide in wet oxidation of lignin to produce aromatic aldehydes[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(9): 4797-4802.
- [37] DENG H B (邓海波), GAO L (高磊), LONG Z (龙柱), *et al.* Studies on catalysis of Cu-doped Mn-based perovskite-type oxide in wet oxidation of lignin to produce aromatic aldehydes[J]. *China Pulp and Paper Industry*, 2012, 33(18):26-30.
- [38] PENG H G, LIU Y, GUO Y, *et al.* Treating copper(II) oxide nanoflowers with hydrogen peroxide: A novel and facile strategy to prepare high-performance copper(II) oxide nanosheets with exposed (110) facets[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(24): 3714-3719.
- [39] YANG Q L, LIU G L, LIU Y. Perovskite-type oxides as the catalyst precursors for preparing supported metallic nanocatalysts: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(1): 1-17.
- [40] MUHUMUZA E, WU P P, NAN T, *et al.* Perovskite-type LaCoO₃ as an efficient and green catalyst for sustainable partial oxidation of cyclohexane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(49): 21322-21332.
- [41] ANSALONI S, RUSSO N, PIRONE R. Wet air oxidation of industrial lignin case study: Influence of the dissolution pretreatment and perovskite-type oxides[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 9(11): 2165-2179.
- [42] SAHA S, HAMID S B A. CuZrO₃ nanoparticles catalyst in aerobic oxidation of vanillyl alcohol[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(7): 9914-9925.
- [43] LI Y X, ZHU J P, ZHANG Z J, *et al.* Preparation of syringaldehyde from lignin by catalytic oxidation of perovskite-type oxides[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(5): 2107-2113.
- [44] HE J Y (何金义), ZHU K (朱凯). Synthesis of vanillin by catalytic hydrogen peroxide oxidation of iso-eugenol catalyzed by methyl-trioxide[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(3): 550-553.
- [45] ZHENG M W, LIN K Y A, LIN C H. Tempo-functionalized silica as an efficient and recyclable oxidation catalyst for conversion of a lignin model compound to value-added products[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(12): 6917-6928.
- [46] HOOVER J M, STAHL S S. Highly practical copper(I)/tempo

- catalyst system for chemoselective aerobic oxidation of primary alcohols[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(42): 16901-16910.
- [47] LI B C, HUY N N, LIN J Y, *et al.* Nanopetal-like copper hydroxide nitrate as a highly selective heterogeneous catalyst for valorization of vanillic alcohol *via* oxidation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106092.
- [48] CEDENO D, BOZELL J J. Catalytic oxidation of para-substituted phenols with cobalt-schiff base complexes/O₂-selective conversion of syringyl and guaiacyl lignin models to benzoquinones[J]. *Tetrahedron Letters*, 2012, 53(19): 2380-2383.
- [49] COOPER C J, ALAM S, NZIKO V D P N, *et al.* Co(salen)-catalyzed oxidation of lignin models to form benzoquinones and benzaldehydes: A computational and experimental study[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(18): 7225-7234.
- [50] RAJAGOPALAN B, CAI H, BUSCH D H, *et al.* The catalytic efficacy of Co(salen) (al) in O₂ oxidation reactions in CO₂-expanded solvent media: Axial ligand dependence and substrate selectivity[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 123(1/2): 46-50.
- [51] KEY R E, ELDER T, BOZELL J J. Steric effects of bulky tethered arylpiperazines on the reactivity of Co-Schiff base oxidation catalysts—A synthetic and computational study[J]. *Tetrahedron*, 2019, 75(23): 3118-3127.
- [52] ZULETA E C, GOENAGA G A, ZAWODZINSKI T A, *et al.* Deactivation of Co-Schiff base catalysts in the oxidation of para-substituted lignin models for the production of benzoquinones[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(2): 403-413.
- [53] DU X, ZHANG H C, SULLIVAN K P, *et al.* Electrochemical lignin conversion[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(17): 4318-4343.
- [54] GAREDEW M, LIN F, SONG B, *et al.* Greener routes to biomass waste valorization: Lignin transformation through electrocatalysis for renewable chemicals and fuels production[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(17): 4214-4237.
- [55] ZIRBES M, SCHMITT D, BEISER N, *et al.* Anodic degradation of lignin at active transition metal-based alloys and performance-enhanced anodes[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(1): 155-161.
- [56] LI R X (李汝雄), WANG J J (王建基). Reseach and application on green solvent—The iionic liquid[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2002, 21(1): 43-48.
- [57] DIER T K F, RAUBER D, DURNEATA D, *et al.* Sustainable electrochemical depolymerization of lignin in reusable ionic liquids[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 5041.
- [58] RAFIEE M, ALHERECH M, KARLEN S D, *et al.* Electrochemical aminoxyl-mediated oxidation of primary alcohols in lignin to carboxylic acids: Polymer modification and depolymerization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15266-15276.
- [59] YAN K L, ZHANG Y, TU M B, *et al.* Electrocatalytic valorization of organosolv lignin utilizing a nickel-based electrocatalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 12703-12709.
- [60] YOU B, LIU X, LIU X, *et al.* Efficient H₂ evolution coupled with oxidative refining of alcohols *via* a hierarchically porous nickel bifunctional electrocatalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7): 4564-4570.
- [61] LI S H, LIU S Q, COLMENARES J C, *et al.* A sustainable approach for lignin valorization by heterogeneous photocatalysis[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 549-607.
- [62] COLMENARES J C, VARMA R S, NAIR V. Selective photocatalysis of lignin-inspired chemicals by integrating hybrid nanocatalysis in microfluidic reactors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46: 6675-6686.
- [63] KUMARAVEL S, THIRUVENGETAM P, KARTHICK K, *et al.* Green and sustainable route for oxidative depolymerisation of lignin: New platform for fine chemicals and fuels[J]. *Biotechnology Progress*, 2020, 37(2): e3111.
- [64] AL-HUNAITI A, GHAZZY A, SWEIDAN N, *et al.* Nano-magnetic NiFe₂O₄ and its photocatalytic oxidation of vanillyl alcohol—Synthesis, characterization, and application in the valorization of lignin[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 1010.
- [65] LIU H F, LI H J, LUO N C, *et al.* Visible-light-induced oxidative lignin C—C bond cleavage to aldehydes using vanadium catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(1): 632-643.
- [66] WANG Y L, HE J H, ZHANG Y T. CeCl₃-promoted simultaneous photocatalytic cleavage and amination of C_α—C_β bond in lignin model compounds and native lignin[J]. *CCS Chemistry*, 2020, 2(3): 107-117.
- [67] YE K, LIU Y, WU S B, *et al.* A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 172: 114008.
- [68] ZHANG Z R, SONG J L, HAN B X. Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(10): 6834-6880.
- [69] DE GREGORIO G F, PRADO R, VRIAMONT C, *et al.* Oxidative depolymerization of lignin using a novel polyoxometalate-protic ionic liquid system[J]. *ACS Sustainable Chemistry*, 2016, 4(11): 6031-6036.
- [70] XU W B (徐文彪). The oxidative depolymerization of lignin over polyoxometalate catalysis[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2019.
- [71] GENISELLI DA SILVA V. Laccases and ionic liquids as an alternative method for lignin depolymerization: A review[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 16: 100824.
- [72] ZAKARIA S M, IDRIS A, CHANDRASEKARAM K, *et al.* Efficiency of bronsted acidic ionic liquids in the dissolution and depolymerization of lignin from rice husk into high value-added products[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 157: 112885.
- [73] TOLEDANO A, SERRANO L, LABIDI J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, 87(11): 1593-1599.
- [74] DEEPA A K, DHEPE P L. Lignin depolymerization into aromatic monomers over solid acid catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(1): 365-379.
- [75] SINGH S K, DHEPE P L. Ionic liquids catalyzed lignin liquefaction: Mechanistic studies using TPO-MS, FT-IR, RAMAN and 1D, 2D-HSQC/NOSEY NMR[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(14): 4098-4108.
- [76] LI W B, WANG Y L, LI D C, *et al.* 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid as simple and efficient catalytic system for the oxidative depolymerization of alkali lignin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 285-294.