

A Study on the Catalytic Oxidation of Lignin and Preparation of Aromatic Compounds by Europium Oxide

Qingmeng Dong¹, Zhouqi Tian¹, Liang Hong², Wulin Song¹, Lina Tang¹, Hongxi Zhang^{1*}

¹Changji University, Changji Xinjiang

²Product Quality Inspection Institute of Changji Hui Autonomous, Changji Xinjiang

Email: cjxyzhx@sina.cn

Received: Dec. 4th, 2019; accepted: Dec. 18th, 2019; published: Dec. 25th, 2019

Abstract

Lignin is the only resource of large-scale renewable aromatic compounds, which are inedible, widely available, and inexpensive. Directional catalytic oxidation and depolymerization of lignin can provide various aromatic compounds such as aromatic aldehydes, acids and esters. The catalyst plays a key role in directional catalytic depolymerization of lignin. Rare earth oxides exhibit unique properties in catalytic oxidation reactions, but the performance of nano-rare earth oxides in heterogeneous catalytic depolymerization of lignin has rarely been reported. In this paper, nanometer europium oxide (Eu_2O_3) catalyst was prepared by the hydrothermal method. Firstly, the lignin model molecule 2-(2, 6-dimethoxyphenyl)-1-phenylethanol (dp-ol) was catalyzed by nano- Eu_2O_3 ; the optimum catalytic conditions (1MPa oxygen, 50% methanol aqueous solution, 4 hours) and the highest conversion (72.24%) were obtained. The main products detected by GC-MS were benzoic acid, methyl benzoate and acetophenone, which proved that the β -O-4 bond and C_α - C_β bond in lignin model molecule were broken. Secondly, the catalyst was applied in the catalytic oxidative depolymerization of real lignin; the main products were dimethyl succinate, dimethyl 2-methoxysuccinate, tetramethyl homophenyltetracarate. In this paper, nano- Eu_2O_3 particulate catalyst exhibited excellent catalytic performance, and this catalyst is easy to prepare for a low price. Therefore, nano- Eu_2O_3 particle catalyst has good research value and application prospect.

Keywords

Lignin, Europa, Catalytic Oxidation

纳米氧化铕催化氧化木质素制备芳香化合物的研究

董庆孟¹, 田舟祺¹, 洪亮², 宋武林¹, 唐利娜¹, 张宏喜^{1*}

*通讯作者。

文章引用: 董庆孟, 田舟祺, 洪亮, 宋武林, 唐利娜, 张宏喜. 纳米氧化铕催化氧化木质素制备芳香化合物的研究[J]. 有机化学研究, 2019, 7(4): 109-118. DOI: 10.12677/jocr.2019.74015

¹昌吉学院, 新疆 昌吉²昌吉州产品质量检验所, 新疆 昌吉

Email: cjxyzhx@sina.cn

收稿日期: 2019年12月4日; 录用日期: 2019年12月18日; 发布日期: 2019年12月25日

摘要

木质素是唯一大规模可再生的芳香化合物来源, 同时具有不可食用、来源广泛和价格低廉等优势。定向催化氧化解聚木质素可以得到用途广泛的芳香醛、酸、酯类化合物。催化剂是定向催化解聚木质素的关键, 稀土氧化物在催化氧化反应中表现出独特的性质, 但是纳米稀土氧化物在木质素的多相催化解聚的性能鲜见报道。本文采用水热法制备了纳米颗粒氧化铈(Eu_2O_3)催化剂, 首先对木质素模型分子2-(2,6-二甲氧基苯基)-1-苯乙醇(dp-ol)进行了催化氧化, 得到了最佳催化条件(220℃, 1 MPa氧气, 50%的甲醇水溶液, 4小时)和最高转化率(72.24%)。GC-MS检测主要产物为苯甲酸、苯甲酸甲酯、苯乙酮, 证明木质素模型分子中的 β -O-4键和 C_α - C_β 键均发生了断裂。其次使用该催化剂对真实木质素进行催化氧化解聚, 得到主要产物为丁二酸二甲酯、2-甲氧基丁二酸二甲酯、均苯四甲酸四甲酯等产物。纳米 Eu_2O_3 颗粒催化剂易于制备, 价格低廉, 具有良好的研究价值与应用前景。

关键词

木质素, 氧化铈, 催化氧化

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

随着人类对能源需求的日益增长, 煤、石油等不可再生资源的开采使用量剧增, 同时伴随的环境污染和温室效应日趋严重。以生物质为代表的可再生资源能够降低对化石资源的高度依赖, 开发生物质来源的化学品生产路线被普遍认为是减少污染、温室效应的好方法。

木质纤维素的组成主要是木质素、纤维素和半纤维素, 是世界上存储最大、分布广泛的可再生生物质能源, 全球年产量可达 1.7×10^{11} t。其中, 木质素是仅次于纤维素的第二大陆地生物聚合物, 也是地球上最大的可再生芳香化合物的来源, 约占地球上生物质总质量的 20%以上[1]。

木质素是一种结构复杂的芳香聚合物, 一般认为是由三种结构单体通过无规缩聚形成的三维网状高分子(见图 1)。木质素各结构单元之间通过 C-C 和 C-O 醚键连接, 化学键类型主要有 α -O-4、 β -O-4、 β -5、4-O-5、5-5、 β - β 、 β -1 型等[2]。因其结构复杂, 目前木质素的定向解聚成为一个研究热点。木质素定向解聚的方法主要有氢解、水解、酶解、酸解、氧解等[2]。其中, 氧化解聚因能够形成醛基、羧基、酰基等官能团, 得到高附加值的化合物而受到重视。已经报道的催化剂主要包括硝基苯[3]、三氟甲磺酸[4]、双氧水[5]、过氧乙酸[6]、过硫酸盐[7] [8]等。然而, 上述均相催化剂不便回收和循环利用, 多相催化剂的研究日益受到重视。由于稀土元素具有独特的电子跃迁特性, 在催化反应中表现出很强的转移电子的能力[9] [10], 近年来在木质素的催化氧化研究中也受到了重视。Deng [11]等人发现, Pd/CeO₂ 催化剂用于木质素和木质素模型化合物的氧化反应中具有较好活性, 模型分子(2-苯氧基-1-苯乙醇)在 458 K、0.1

MPa 氧压下催化 24 h, 苯酚、苯乙酮和苯甲酸甲酯的产率分别为 48%、38%和 14%。Qiaozhi Ma [12]等人使用浸渍法分别制备了 Ce/CNT 催化剂, 在 260℃, 1 h, Ce/CNT 催化剂下, 木质素的液化产率为 86.1%。该催化剂经四次循环使用后仍具有较高的催化活性, 液化燃料收率仍保持在 82.0%以上。

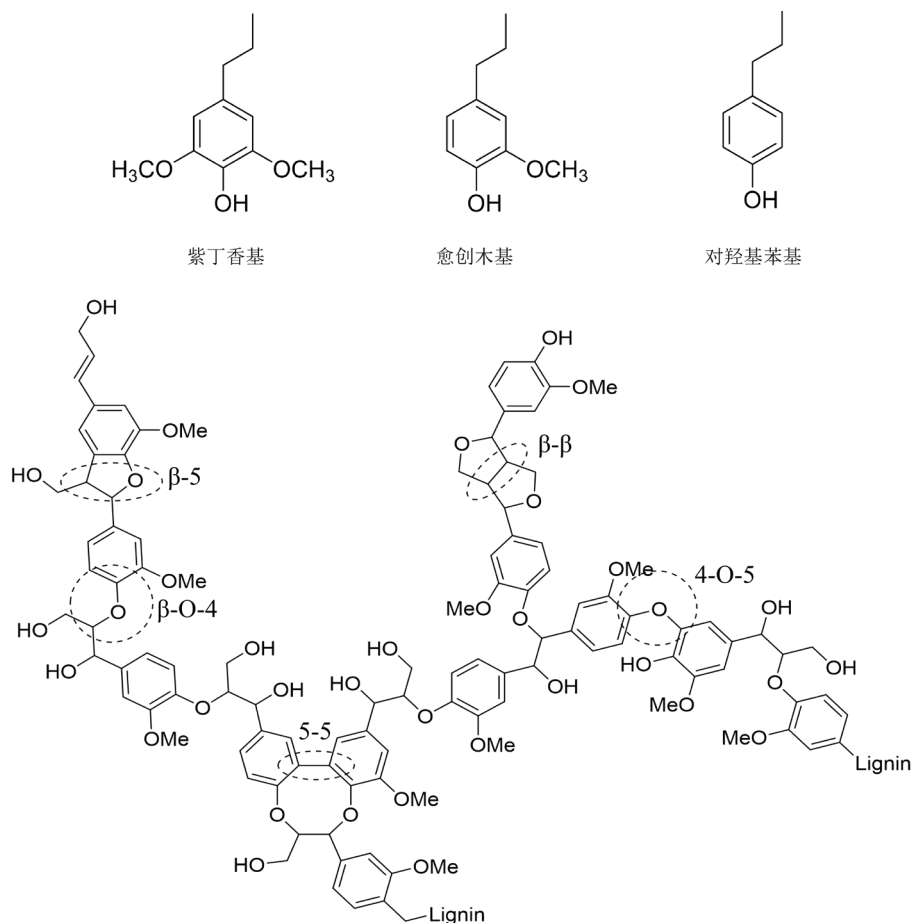


Figure 1. The basic structure units and the connection of lignin
图 1. 木质素的基本结构单元及其连接方式

氧化铈作为稀土金属氧化物, 具有稀土金属所具有的电子跃迁特性, 常被用于发光元器件上, 在催化方面的报道相对较少。周等人报道了 Eu_2O_3 与 Pt 的结合, 提高了 Pt/C 催化剂对甲醇氧化的氧化能力[13]。Seongwoo Kim 研究发现铈离子以 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 氧化还原进行循环, 使用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)为氧化剂可以对醇有很好的氧化能力[14]。本文通过实验发现水热法制备得到纳米氧化铈颗粒, 对于木质素及其模型分子的催化氧化解聚具有良好的催化活性, 根据实验结果探讨了反应机理, 并应用于真实木质素的催化氧化反应中。相关内容目前未见报道。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

氧化铈(commercial Europium oxide, 缩写为 cEO)、尿素、2,6-二甲氧基苯酚购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 溴代苯乙酮购于天津市富宇精细化工有限公司, 乙酸乙酯购于上海麦克林生化科技有限公司; 氯化钠、氯化铵、硼氢化钠、碳酸钾、浓硝酸均为市售分析纯; 去离子水, 自制。

2.2. 催化剂的制备

取 1.76 g Eu_2O_3 加入到 2.6 ml 浓硝酸中, 玻璃棒快速搅拌, 生成均一的溶液后移入 100 ml 容量瓶定容, 制得 0.1 mol/L 的硝酸铕溶液。量取 20 ml 硝酸铕溶液, 加入 180 ml 去离子水, 将 0.8 mol/L 的尿素溶液滴加到稀释的硝酸铕溶液中, 用硝酸溶液调节 $\text{pH} = 5$, 然后置于水浴锅中 85°C 反应 1 h, 反应结束后冰水浴 0.5 h, 经过离心, 水洗, 干燥一整夜, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 750°C 并保持 3 h, 得到氧化铕经 TEM 表征为纳米颗粒状(nano Europium oxide, 缩写为 nEO)。

2.3. 木质素样品及模型分子的制备

乙醇木质素的制备参见文献[15][16], 木质素模型分子的制备参见文献[17]。木质素模型分子: 2-(2, 6-二甲氧基苯氧基)-1-苯乙酮(dp-one), 2-(2, 6-二甲氧基苯氧基)-1-苯乙醇(dp-ol)。

2.4. 催化剂表征

氧化铕的 X 射线衍射是通过德国的布鲁克 advanced D8 测试的, 辐射源为 Cu, 管电压为 40 KV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$, 步长 0.01 度, 每步测试时间 0.1 秒。样品的透射电镜是通过日本日立公司生产的 H-600 透射电子显微镜。

2.5. 催化剂催化木质素模型分子

取 0.1 g dp-ol、25 ml 甲醇和 0.01 g 催化剂, 放入高压反应釜中, 用氮气置换釜内空气 3 次, 然后充入 1 MPa 氧气, 磁子转速为 300 r/min, 无正反转, 在 210°C 下反应 3 h。实验结束, 冷却, 溶液经过有机微孔滤膜过滤后送样至 HPLC、GC-MS 进行定量定性分析。

2.6. 定性定量分析

采用安捷伦 7890B-5977B 气相色谱 - 质谱联用仪(GC-MS)对产物进行定性分析。GC-MS 配备 DB-5HT 非极性毛细管柱($30\text{ m} \times 0.250\text{ mm} \times 0.10\text{ }\mu\text{m}$), 氦气作为载气, 进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$, 不分流, 起始温度为 60°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 340°C , 溶剂延迟为 3 min。电离方式为 EI, 电离能为 70 eV, 离子源发生器温度为 230°C , 质量扫描范围为 40~1000 amu。

采用岛津 LC-20AD 高效液相检测, 仪器配备岛津 C18 色谱柱, $4.6 \times 250\text{ mm } 5.0\text{ }\mu\text{m}$, V(甲醇): V(水) = 7:3 作为流动相, 柱温箱 40°C , 流速 0.5 ml/min, 检测时间 20 min, 检测波长 254 nm。根据断裂键的可能, 用纯的单质作标样, 以苯甲酸, 苯酚, 苯甲酸甲酯, 苯乙酮为内标, 通过液相色谱用外标法进行定量。木质素模型分子的转化率产率和收率的计算方法如下所示

$$\text{转化率} = \frac{\text{反应物的摩尔量} - \text{反应后剩余的摩尔量}}{\text{反应物的摩尔量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{收率} = \frac{\text{目的产物生成的摩尔量}}{\text{反应物的摩尔量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{生成目标产物所用反应物的摩尔量}}{\text{总消耗反应物的摩尔量}} \times 100\% \quad (3)$$

3. 结果与分析

3.1. 氧化铕催化剂的表征

对市售和纳米的氧化铕进行 XRD 表征, 结果如图 2。

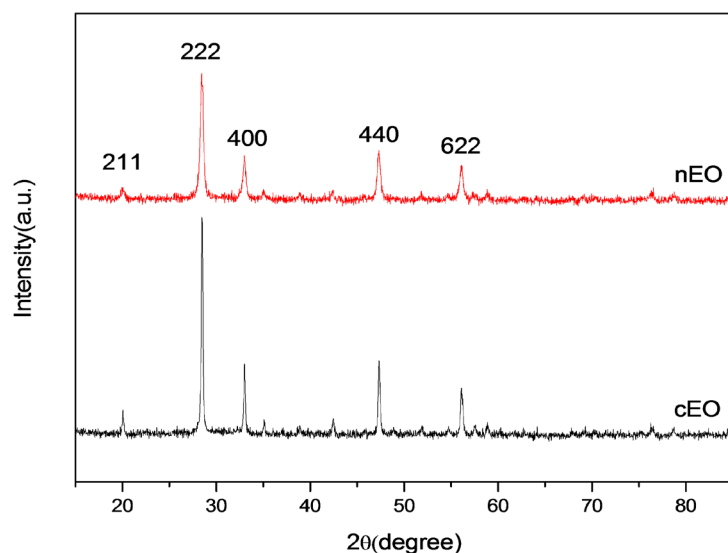


Figure 2. XRD patterns of nano europium oxide and commercial europium oxide

图 2. 纳米氧化铕(nEO)和市售氧化铕(cEO)的 XRD 图谱

由图 2 可知, 纳米氧化铕的衍射峰分别出现在 $2\theta = 20.0^\circ$ 、 28.4° 、 32.9° 、 47.3° 、 56.0° 、 69.1° 、 76.3° 、 78.6° 、 87.9° 处, 分别对应(211)、(222)、(400)、(440)、(622)晶面, 与标准卡 JCPDS, NO.34-0392 一致, 为立方晶相。没有观察到其它峰, 表明合成了纯的纳米氧化铕。从图可以看出市售氧化铕的峰更尖锐, 半峰宽更小, 表明具有更好的结晶度, 制备的纳米氧化铕结晶度相对较差, 存在晶面缺陷, 有利于晶格氧化的发生。

对上述催化剂进行透射电镜表征, 结果如图 3 所示。

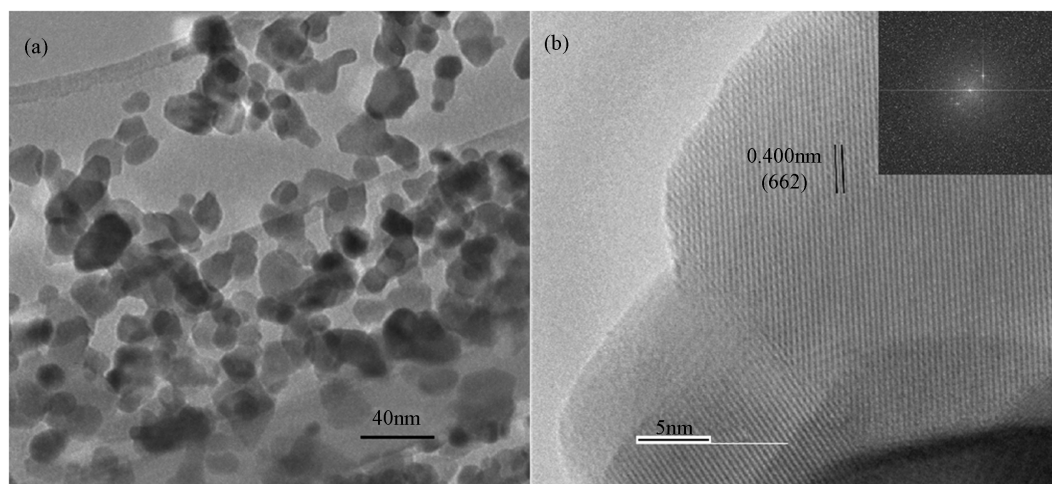


Figure 3. TEM patterns of nano europium oxide

图 3. 纳米氧化铕 TEM 图((a) 纳米氧化铕低倍图片; (b) 纳米氧化铕高倍图片)

由图 3 可知, 水热合成法制备得到的氧化铕颗粒均匀, 粒径在 20 nm~30 nm。图 3(b)为纳米氧化铕的高分辨率 TEM 图, 晶格条纹清晰, 晶格间距为 0.40 nm, 对应于 Eu_2O_3 的(662)晶面。这也与图 2 的 XRD 图相印证。

3.2. 氧化铈催化氧化木质素模型分子

以木质素模型分子 dp-ol 为底物, 两类氧化铈为催化剂, 在 25 ml 甲醇, 1 Mpa 的氧压下, 210℃, 反应 3 h。通过 GC-MS 定性分析, 催化反应的产物主要有 dp-one, 苯乙酮, 2,6-二甲氧基对苯醌, 苯甲酸, 苯甲酸甲酯等。通过岛津高效液相色谱的标准曲线, 对这些产物分别进行定量分析, 结果如表 1 所示。

Table 1. Catalytic oxidation of dp-ol by europium oxide

表 1. 氧化铈催化 dp-ol^a

	dp-ol 转化率	dp-one		苯甲酸甲酯		苯甲酸		苯乙酮		2,6-二甲氧基对苯醌	
		收率	选择性	收率	选择性	收率	选择性	收率	选择性	收率	选择性
Blank	11.36	1.3	11.44	4.17	18.35	1.19	4.58	<1	<1	2.21	7.30
cEO	28.87	5.2	18.01	4.19	7.26	15.76	23.88	<1	<1	2.93	3.80
nEO	53.69	3.2	5.96	16.87	15.71	19.87	16.19	5.30	4.94	4.72	3.20

^a 反应条件: dp-ol, 0.1 g; 催化剂, 0.01 g; 甲醇, 25 ml; O₂, 1 MPa; 210℃; 3 h。

从表 1 第 1 行可知, 在空白条件下底物的转化率仅为 11.36%, 表明木质素模型分子结构稳定, 仅在加热条件下难以发生解聚反应。第 2 行数据表明, 市售氧化铈对木质素模型分子的转化率增加为空白实验的 2.5 倍速(28.87%), 证明市售氧化铈具有一定催化活性。第 3 行数据显示纳米氧化铈的催化活性有了明显的提升, 底物转化率可达 53.69%。

根据 GC-MS 定性分析结果和 HPLC 定量结果, 可知纳米氧化铈催化氧化 dp-ol 的主要产物分别是 dp-one、苯甲酸、苯甲酸甲酯、苯乙酮和 2,6-二甲氧基对苯醌。根据产物分布的特点和前期研究[9][11], 推测纳米氧化铈催化转化 dp-pl 的途径如图 4 所示:

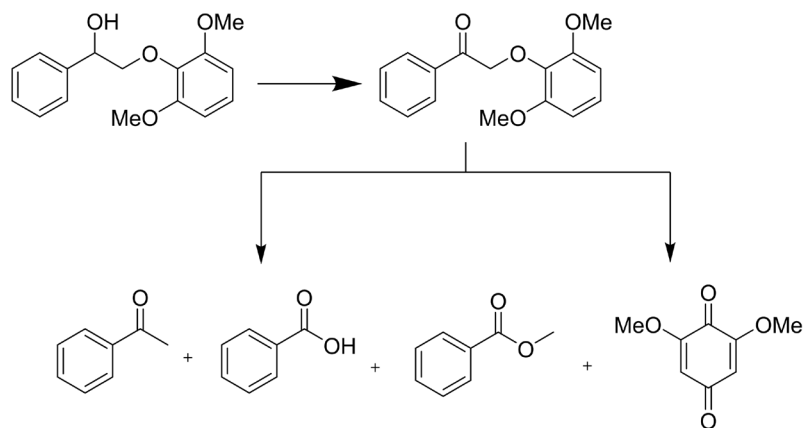


Figure 4. The mechanism scheme of the catalytic oxidation of dp-ol carried by europium oxide

图 4. 氧化铈催化氧化 dp-ol 分子机理简图

在催化剂作用下, 模型分子的 C_α-OH 键被氧化为 C_α=O 键, 即 dp-ol 转化为 dp-one。根据文献报, 此过程中 β-O-4 键的解离能从 69.5 降到 60.6 kcal·mol⁻¹ [18], 从而使 β-O-4 键得到活化, 易于断裂。产物分布中出现苯甲酸, 表明也发生了 C_α-C_β 键的断裂。苯甲酸继续与甲醇溶剂反应得到苯甲酸甲酯。为进一步探讨其它催化条件对反应的影响, 采用正交实验对催化条件进行了优化。

3.3. 催化条件的优化

影响转化率的因素主要有温度、压力、时间和溶剂四个因素，故选择四因素三水平正交实验，表头设计如表 2 所示。

Table 2. The molecular orthogonal test table of the nano europium oxide catalytic dp-ol
表 2. 纳米氧化铈催化 dp-ol 正交试验表头

水平 \ 因素	温度(°C)	压力(MPa)	时间(h)	V _{甲醇} :V _水 (ml:ml)
1	200	0.5	2	100:0
2	210	1	3	70:30
3	220	1.5	4	50:50

以 dp-ol 的转化率为指标，对正交实验的结果进行分析，结果如表 3 所示。

Table 3. The result of orthogonal test
表 3. 氧化铈催化 dp-ol 正交试验表

水平 \ 因素	V _{甲醇} :V _水 (ml:ml)	压力(MPa)	温度(°C)	时间(h)	转化率(%)
实验 1	50:50	0.5	200	2	25.32
实验 2	50:50	1	210	3	63.86
实验 3	50:50	1.5	220	4	72.24
实验 4	70:30	1	200	4	31.63
实验 5	70:30	1.5	210	2	54.55
实验 6	70:30	0.5	220	3	65.47
实验 7	100:0	1.5	200	3	35.72
实验 8	100:0	0.5	210	4	64.56
实验 9	100:0	1	220	2	69.33
均值 1	53.80	51.78	30.87	49.73	
均值 2	50.54	54.93	60.99	55.01	
均值 3	56.53	54.16	69.01	56.13	
极差	5.99	3.153	38.146	6.41	

对表 3 的结果进行分析，可得出以下结论：

1) 直观分析表明，最优的实验条件为：温度 220°C、压力 1.5 MPa、时间 4 h、V_{甲醇}:V_水 = 1:1，dp-ol 的转化率最大值为 72.24%。

2) 极差分析表明，温度对转化率的影响最为明显，其它三个因素的影响并不明显，其中反应时间的影响最小。各因素对试验的影响大小依次为：温度 > 反应时间 > 压力 > 溶剂比。

推测提高反应温度会进一步提高底物的转化率。但是受限于反应装置压力极限的影响，未能继续提高温度进行实验。

3.4. 纳米氧化铈催化真实木质素

通过上述实验发现, 纳米氧化铈对木质素模型分子(dp-ol)有很好的催化作用, 故取上述最优试验条件, 对用乙醇提取的棉秆木质素进行催化实验。所得产物通过 GC-MS 定性分析, 结果如图 5 和表 4 所示。

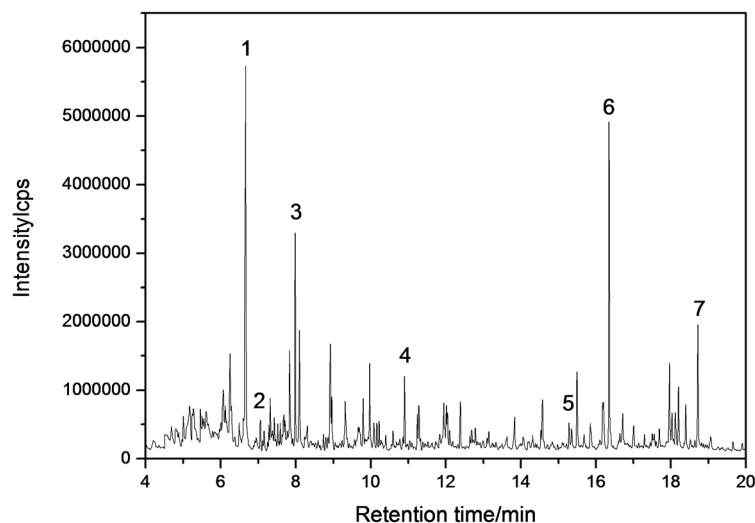


Figure 5. The GC-MS spectra of lignin catalytic oxidized by europium oxide
图 5. 氧化铈催化氧化木质素气质谱图

通过质谱图库对上述产物进行定性分析, 主要产物如表 4 所示

Table 4. The GC-MS result of lignin catalytic oxidized by europium oxide
表 4. 自制氧化铈催化木质素产物

序号	保留时间(min)	产物名称
1	6.629	丁二酸二甲酯
2	7.041	甲基丁二酸二甲酯
3	7.968	2-甲氧基丁二酸二甲酯
4	10.886	1,2,3-丙烷三羧酸三甲酯
5	15.269	苯-1,2,3-三甲酸三甲酯
6	16.334	棕榈酸甲酯
7	18.702	均苯四甲酸四甲酯

由表 4 可知, 纳米氧化铈催化乙醇木质素的主要产物是脂族酸甲酯, 可能的原因是有机溶剂木质素中含有大量甲氧基、羟基等基团, 在其被催化解聚时起到了活化作用, 部分芳香环发生了开环反应, 形成脂肪酸后, 与溶剂甲醇进一步反应形成的。而芳香酸甲酯可能是木质素解聚过程中稳定性相对较高的芳香环, 与溶剂甲醇发生了酯化反应得到。

4. 结论

本文通过实验, 表明纳米氧化铈在木质素模型分子和真实木质素的催化氧化反应中表现出较好的催化活性, 探索分析了催化剂的作用机理, 得到了最优反应条件。模型分子的实验结果表明, 在 220℃、

1.5 MPa 氧气压力、50%甲醇溶剂中反应 4 h, 模型分子的转化率可达 72.24%。在此最优条件下, 对乙醇木质素进行催化, 得到了脂族酸甲酯和芳香酸甲酯, 证明纳米氧化铈对于真实木质素的催化氧化反应也具有良好的性能。纳米氧化铈作为一种多相催化剂, 可对木质素及其模型分子具有定向催化氧化解聚作用, 且易于制备, 具有进一步进行研究的价值。

基金项目

2019 年新疆维吾尔自治区研究生科研创新项目《氧化铈催化剂原位催化解聚棉秆木质素的策略与机理研究》(项目编号 XJ2019G303)和《一步原位法合成还原态 g-C₃N₄ 及其光催化性能的研究》(项目编号 XJ2019G307)支持。

参考文献

- [1] Lora, J.H. and Glasser, W.G. (2002) Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, 39-48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
- [2] Jiang, T.-D. (2008) Lignin. Chemical Industry Press, Beijing, 30. (in Chinese)
- [3] Li, C., Zhao, X., Wang, A., et al. (2015) Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews*, **115**, 11559-11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
- [4] Deuss, P.J., Scott, M., Tran, F., et al. (2015) Aromatic Monomers by *in Situ* Conversion of Reactive Intermediates in the Acid-Catalyzed Depolymerization of Lignin. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 7456-7467.
- [5] Halma, M., Lachenal, D., Marlin, N., et al. (2015) H₂O₂ Oxidation of Lignin Model Dimers Catalyzed by Copper(II)-Phenanthroline. *Industrial Crops and Products*, **74**, 514-522. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.026>
- [6] Zhou, X.F. (2015) Catalytic Oxidation and Conversion of Kraft Lignin into Phenolic Products Using Zeolite-Encapsulated Cu(II)[H₄] Salen and [H₂] Salen Complexes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **34**, 1120-1128. <https://doi.org/10.1002/ep.12092>
- [7] Luo, F.X., Zhou, T.G., Li, X., et al. (2015) Fragmentation of Structural Units of Lignin Promoted by Persulfate through Selective C-C Cleavage under Mild Conditions. *Organic Chemistry Frontiers*, **2**, 1066-1070. <https://doi.org/10.1039/C5QO00116A>
- [8] Gao, R., Li, Y., Kim, H., et al. (2018) Selective Oxidation of Lignin Model Compounds. *ChemSusChem*, **11**, No. 13.
- [9] Capitan, M.J., Malet, P., Centeno, M.A., Munoz-Paez, A., Carrizosa, I. and Odriozola, J.A. (1993) Samarium Oxide (Sm₂O₃)/Alumina Catalysts for Methane Coupling. Influence of the Structure of Surface Samarium-Aluminum-Oxygen Phases on the Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 9233-9240. <https://doi.org/10.1021/j100138a027>
- [10] Lin, J. and Yu, J.C. (1998) An Investigation on Photocatalytic Activities of Mixed TiO₂-Rare Earth Oxides for the Oxidation of Acetone in Air. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **116**, 63-67.
- [11] Deng, W.P., et al. (2015) Oxidative Conversion of Lignin and Lignin Model Compounds Catalyzed by CeO₂-Supported Pd Nanoparticles. *Green Chemistry*, **17**, 5009-5018. <https://doi.org/10.1039/C5GC01473E>
- [12] Ma, Q., Liu, Q., Li, W., et al. (2016) Catalytic Depolymerization of Lignin for Liquefied Fuel at Mild Condition by Rare Earth Metals Loading on CNT. *Fuel Processing Technology*, S0378382016304854.
- [13] Zhou, J.H., He, J.P., Wang, T., Chen, X. and Sun, D. (2009) Synergistic Effect of RE₂O₃(RE = Sm, Eu and Gd) on Pt/Mesoporous Carbon Catalyst for Methanol Electro-Oxidation. *Electrochimica Acta*, **54**, 3103-3108. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.002>
- [14] Kim, S., Kim, Y., Jin, H., et al. (2019) Europium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes/Ketones and Photoluminescence Tracking. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **361**, 1259-1264. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801499>
- [15] 张宏喜, 周婷婷, 李楠, 等. 利用乙醇自催化法提取棉秆中的木质素[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(6): 243-245.
- [16] 刘天祥, 兰海瑞, 曾永明, 等. 纳米氧化铈在催化氧化木质素制备芳香化合物中的应用研究[J]. 分子催化, 2017, 31(4): 372-381.
- [17] Huo, W., Li, W.-Z., Zhang, M.-J., et al. (2014) Effective C-O Bond Cleavage of Lignin β -O-4 Model Compounds: A New RuHCl(CO)(PPh₃)₃/KOH Catalytic System. *Catalysis Letters*, **144**, 1159-1163. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1264-y>

- [18] Lancefield, C.S., Ojo, O.S., Tran, F., *et al.* (2015) Isolation of Functionalized Phenolic Monomers through Selective Oxidation and C-O Bond Cleavage of the β -O-4 Linkages in Lignin. *Angewandte Chemie*, **54**, 258-262.
<https://doi.org/10.1002/anie.201409408>