

A Study on the Catalytic Oxidation of Lignin and Preparation of Aromatic Aldehyde Compounds Carried by Phosphotungstic Acid

Hairui Lan, Liang Hong, Wulin Song, Qingmeng Dong, Hongxi Zhang*

Changji University, Changji Xinjiang
Email: cjxyzhx@sina.cn

Received: Feb. 23rd, 2018; accepted: Mar. 13th, 2018; published: Mar. 21st, 2018

Abstract

Lignin is the only large-scale renewable aromatic compound resource. Aromatic aldehyde compounds can be prepared to form the lignin via the directional catalytic oxidation and depolymerization, which were utilized as the important platform molecules and fine chemicals. Through this way, a good solution was provided for the replacement of non-renewable resources, such as coal for oil. Phosphotungstic acid is a kind of heteropolyacid with both oxidation and acidity. The catalytic oxidation of lignin in organic solvents carried by phosphotungstic acid has not been reported in detail. In this paper, the catalytic oxidation properties of phosphotungstic acid on lignin model were discussed by orthogonal experiment design, and the catalytic mechanism was discussed. The results show that the optimal conditions are: methanol:water (mL:mL) = 50:50, reaction temperature 100°C, oxygen pressure 1.5 MPa, the reaction time 3 hours, the conversion rate 91.3%. The C-O and C-C bonds in the model molecules are both cleaved. The optimal conditions are applied to the catalytic oxidation reaction of real lignin, and the main products are phenolic and aromatic aldehydes, and the product distribution is concentrated. The results of this paper show that phosphotungstic acid has good catalytic activity and selectivity in the process of lignin conversion and refined process, and also has good studying and using values.

Keywords

Phosphotungstic Acid, Catalytic Oxidation, Lignin, Aromatic Aldehyde Compounds

磷钨酸催化氧化木质素制备芳香醛的研究

兰海瑞, 洪亮, 宋武林, 董庆孟, 张宏喜*

*通讯作者。

昌吉学院, 新疆 昌吉
Email: cjxyzhx@sina.cn

收稿日期: 2018年2月23日; 录用日期: 2018年3月13日; 发布日期: 2018年3月21日

摘要

木质素是唯一可大规模再生的芳香化合物资源, 对木质素进行定向催化氧化解聚, 可以制备得到芳香醛等化合物, 用于重要的平台分子和精细化学品, 有望为石油煤炭等不可再生资源的替代提供思路与方案。磷钨酸同时具备氧化性和酸性, 其在有机溶剂中对木质素的催化氧化性能目前还未见有详细报道。本文通过正交实验设计等方法, 讨论了磷钨酸对木质素模型分子的催化氧化性能, 探讨了其催化机理。结果表明最优条件为甲醇: 水(mL:mL) = 50:50, 反应温度100℃, 氧气压力1.5 MPa, 反应时间3小时, 转化率达到91.3%。模型分子中的C-O键和C-C键均被催化断裂。在该条件下, 将该催化剂应用于真实木质素的催化氧化反应中, 得到的主要产物为酚类和芳香醛类, 且产物分布较为集中。本文通过实验表明, 磷钨酸对木质素的催化氧化解聚具有良好的活性和选择性, 在木质素的转化与精制过程中具有良好的研究和利用价值。

关键词

磷钨酸, 催化氧化, 木质素, 芳香醛

Copyright © 2018 by authors 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

当前绝大部分化学品和燃料的生产原料都是石油、煤炭等化石资源。由于石油供应与价格的波动性大、储量不断减少, 同时后引发的环境问题也日益严重, 人们越来越关注可再生资源的开发利用, 以期能够替代现有的化石燃料[1]。

生物质能够持续稳定的提供大量有机碳, 可作为原料生产燃料和精细化学品, 且不产生碳的净排放[2]。木质纤维素生物质是地球上产量最丰富的生物质, 因其非食用性, 具有很大发展潜力[3]。

生物质中主要含有纤维素、半纤维素和木质素[4]。其中, 木质素是目前发现的唯一可再生的芳香化合物来源, 且产量巨大。自然界中, 每年可再生木质素的含量约为1500亿吨[5]。每年仅造纸工业中可产生木质素7000万吨。由于木质素的分子量巨大, 结构复杂难以精确解聚, 目前绝大部分的木质素都没有得到有效利用。以造纸行业为例, 仅有2%的木质素作为低级燃料使用, 超过95%的木质素以“黑液”的形式被排放, 资源浪费和环境污染问题严重[6]。

木质素是一种由芳香醇缩聚后形成的天然高分子化合物, 其结构单体和结构示意图如图1所示。对木质素进行催化定向解聚后, 可以得到多种芳香化合物, 因此这方面的研究成为了近年来一个研究热点[7]。

木质素的定向催化解聚方法主要有氢解、氧化、热解、酶解等。其中, 催化氧化木质素的方法以O₂作为氧化剂, 不使用昂贵的H₂, 且能增加产物中醛基、羧基等官能团, 进一步提升产品附加值, 因而得到了深入的研究[8]。

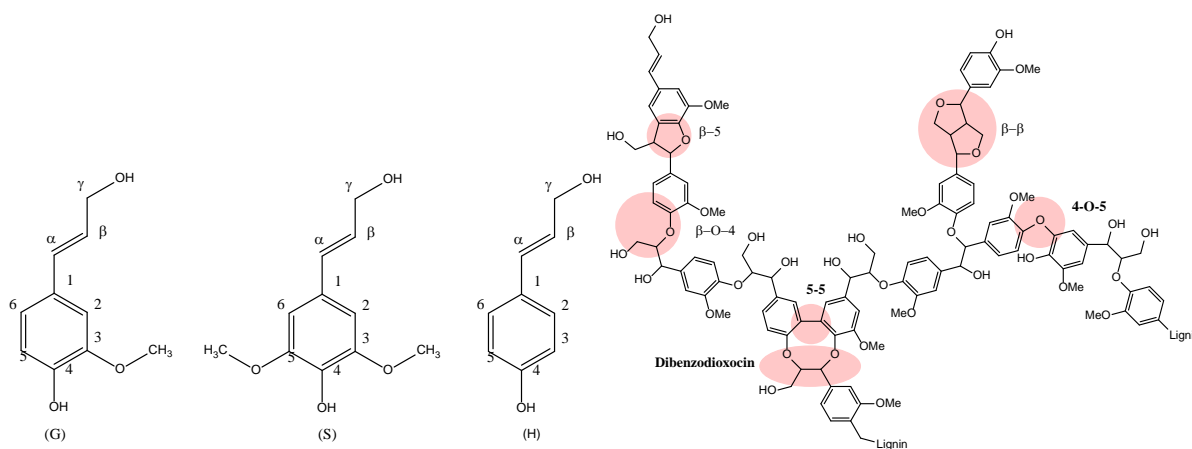


Figure 1. The basic structure units and the connection of lignin
图 1. 木质素的基本结构单元及其连接方式

定向催化氧化解聚木质素的关键是催化剂，目前已经报道的有贵金属、金属氧化物、酸、碱、有机催化剂等[9]。其中，杂多酸(HPAs)类催化剂具有强的酸性和氧化性，环境友好，副反应少，高质子迁移率、稳定性和催化活性而受到重视[10]。

现有的报道中，使用的 HPAs 催化剂主要是 $\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ [11]、 $\text{H}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$ [12]、 $\text{Na}_{5(+2)}[\text{SiV}_{1(-0.1)}\text{MoW}_{10(+0.1)}\text{O}_{40}]$ [13]等，这些催化剂主要用于纸浆的无氯漂白过程，木质素被彻底氧化为 CO_2 和 H_2O 。但是 Voitl [14]于 2010 年首次报道了 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 作为催化剂，可将木质素磷酸盐催化氧化为香草醛，催化剂在循环使用 6 次后依然保持较高活性。2013 年，Yan Zhao [15]等人报道了使用 $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 催化氧化解聚木质素，发现主要产物是芳香化合物和富马酸二甲酯，上述产物的最大产率可达 65.21%。

近年来，磷钨酸在生物质的催化应用研究有了新进展。2013 年，Fan, G.的研究显示磷钨酸作为催化剂，可以将稻草纤维素转化为纤维素乙酯[16]。2016 年，Guan, Q.等人报道了磷钨酸改性的 Pd/Ce-AlO_x 催化剂对于苯酚的选择性加氢反应具有良好的活性[17]。Victor 等人的研究表明：磷钨酸在微波辅助的条件下， 100°C 下仅用 5 分钟就能将纤维素高效解聚，葡萄糖的产率达到 11.2 wt% [18]。黄彪等人研究了不同醇类对磷钨酸催化超临界醇解液化木屑的影响，发现在磷钨酸催化作用下，木屑的超临界醇解液化产物主要由醇类、醛类、酮类、酸类、酚类、醚类、酯类等，其产物组成与含量因醇溶剂不同而不同[19]。近期，Demesa 等人则报道了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 作为催化剂，对木质素进行湿法氧化后，得到了甲酸、乙酸、丁二酸等主要产物[20]。

综上所述， $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 作为一种性能良好的多酸催化剂，在纤维素和木质素的催化解聚过程中表现出良好的性能，而反应条件对于产物分布具有决定性作用。然而，目前还未见有磷钨酸为催化剂催化氧化木质素制备芳香醛的详细报道。本文通过实验证明，以 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为催化剂，在甲醇溶剂中，以 O_2 为氧化剂，在相对温和的条件下，可以高效转化木质素得到芳香醛等化合物。目前未见有文献报道上述相关内容。

2. 实验部分

2.1. 实验药品与仪器

苯乙酮、三氯化铝、液溴等药品均购自国药集团。仪器主要包括气相色谱质谱联用仪(安捷伦 7890B-5977B)、高效液相色谱(Shimadzu LC-20A)、傅里叶变换红外光谱仪(Shimadzu IR-Affinity-1)、紫外

-可见分光光度计(Shimadzu UV-2550)、核磁共振谱仪(德国 Bruker DRX-400)等。

2.2. 实验方法

木质素及其模型分子 2-(2,6-二甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇(简称为 dp-ol)的制备表征方法参见文献[21]。

2.2.1. 催化实验方法

典型的实验方法是：准确称取 0.1370 g 的 dp-ol 和 0.1440 g 的磷钨酸于 100 mL 聚四氟内胆中，加入 25 mL 甲醇，配置磁子，向其充入 0.5 MPa 氧气加热升温至 70℃ (无反转 500 r/m)，并保持恒温 1 h，到达时间后冷却至室温，将反应后的溶液转移至 25 mL 离心管中，用玻璃注射器抽出 1.5 mL 反应后的溶液，经 0.45 μm 过滤头过滤后，注入 2 mL 透明样品瓶中后，冷藏保存，并做空白实验。

2.2.2. 分析方法

采用气质联用的方法对木质素的催化氧化产物进行定性定量分析。GC-MS 配备 DB-5HT 非极性毛细管柱(30 m × 0.250 mm × 0.10 μm)，氢气作为载气，进样量为 1 μL，不分流，起始温度为 60℃，10℃/min 升温至 340℃，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℃，质量扫描范围为 40~1000 amu。

采用高效液相色谱对木质素模型分子的催化氧化产物定量分析。先通过气质联用仪检测氧化降解后的主要产物，再通过高效液相色谱绘制主要产物的浓度与峰面积的标准曲线，检测反应后的峰面积，计算反应后溶液里面待测组分的浓度。高效液相色谱使用岛津 C18 色谱柱，4.6 × 250 mm，5.0 μm。流动相为甲醇：去离子水 = 7:3(V:V)，保持柱温 40℃，检测时间 10 min，检测波长为 254 nm。

2.2.3. 数据计算方法

dp-ol/dp-one 的转化率计算公式、产物的收率计算公式、产物的选择性计算公式分别如公式 2.1、2.2、2.3 所示。

$$\text{原料转化率} = \frac{n_t}{n_0} \times 100\% \quad (2.1)$$

$$\text{产物收率} = \frac{n_i}{n_0} \times 100\% \quad (2.2)$$

$$\text{选择性} = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\% \quad (2.3)$$

式中， n_t 表示转化掉的原料的物质的量； n_0 表示原料起始时的物质的量； n_i 表示产物 i 的物质的量； $\sum n_i$ 表示各产物的物质的量之和。

3. 结果与讨论

因木质素是结构复杂的三维网状高分子，催化氧化的产物分布和机理较为复杂，难以直接研究催化反应。因此，需要通过木质素模型分子的实验，得到关键的信息。为快速准确的寻找多个影响因素对反应的影响规律，本文采用了正交实验的方法进行了实验设计和结果分析。

3.1. 磷钨酸催化氧化模型分子

3.1.1. 正交实验设计与结果

根据文献和预做实验，选择影响实验的主要条件和水平，进行 $L(9)_4^3$ 正交设计，结果如表 1 所示。按照上述条件进行正交实验，以转化率为目标，得到结果如表 2 所示。

Table 1. The head of orthogonal test**表 1.** 磷钨酸催化正交实验表头

水平	因素	溶剂比(mL:mL)	反应温度(°C)	氧气压力(MPa)	反应时间(h)
1		50:50	60	0.5	1
2		70:30	70	1	2
3		90:10	80	1.5	3

Table 2. The result of orthogonal test**表 2.** 磷钨酸催化正交实验表

因素	甲醇: 水(mL:mL)	温度(°C)	氧气压力(MPa)	时间(h)	转化率(%)
验 1	50:50	60	0.5	1	60.7
实验 2	50:50	70	1	2	63.1
实验 3	50:50	80	1.5	3	67.2
实验 4	70:30	60	1	3	12.5
实验 5	70:30	70	1.5	1	52.7
实验 6	70:30	80	0.5	2	59.0
实验 7	90:10	60	1.5	2	18.1
实验 8	90:10	70	0.5	3	36.9
实验 9	90:10	80	1	1	40.7
均值 1	63.7	30.4	52.2	51.4	
均值 2	41.4	50.9	38.8	46.7	
均值 3	31.9	55.6	46.0	38.9	
极差	31.8	25.2	13.4	12.5	

通过分析表 2, 得出以下结论:

1) 进行直观分析可知, 正交实验中, 最优条件是溶剂比甲醇: 水(50:50)、反应温度 80°C、氧气压力 1.5 MPa、反应时间为 3 h, 对应最高转化率为 67.2%。

2) 根据极差分析结果, 可知各因素对转化的影响大小依次为: 溶剂比 > 反应温度 > 氧气压力 > 反应时间, 其中溶剂比的影响最为明显, 氧气压力和反应时间的影响相对较小。但是实验结果表明, 如果再降低溶剂中甲醇的比例, 木质素模型分子将有部分析出(因其不溶于水), 不利于反应的进行。

根据以上分析, 对实验条件进行优化。首先固定溶剂比例, 然后提高反应温度, 实验结果表明, 当反应温度提高到 100°C 后, 转化率达到最高值。因此, 得到最优条件为甲醇: 水(mL:mL) = 50:50, 反应温度 100°C, 氧气压力 1.5 MPa, 反应时间 3 小时, 转化率达到 91.3%。

3.1.2. 实验结果与分析

采取 GC-MS 对上述反应产物进行分析, 发现主要产物为 2-(2,6-二甲氧基苯氧基)-1-苯基乙酮(简称为 dp-one)、苯乙酮、2,6-二甲氧基苯酚、苯甲醛。因此, 推测磷钨酸催化木质素分子的过程如下:

在磷钨酸的酸性和氧化性共同作用下, dp-ol 分子中 α 碳上的羟基氢被夺去, 形成 α 碳上的羰基, 形

成 dp-one。羰基的形成使 β -O-4 键得到了进一步活化, 在催化剂酸性和氧化性作用下, dp-one 分子中的 C-O 键开裂, 生成 2,6-二甲氧基苯酚和苯乙酮。与此同时, dp-one 分子中的部分 C-C 键也发生断裂, 形成苯甲醛。该过程的示意图如图 2 所示。

3.2. 磷钨酸催化氧化木质素

为验证磷钨酸对真实木质素的催化氧化效果, 取上述催化氧化模型分子的最优条件, 对乙醇棉秆木质素进行了催化氧化实验, 对得到的产物采用 GC-MS 定性分析, 得到结果图 3 和表 3 所示。

对上述物质进行检测分析, 得到结果如表 3 所示。

由表可见, 主要产物为 2,6-二甲氧基苯酚、3-甲氧基-4-羟基苯甲醛和 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛, 表明磷钨酸催化氧化木质素的产物分布规律与其催化氧化模型分子的相同, 说明木质素中的 C-O 键和 C-C 键均被催化断裂。并且木质素被磷钨酸催化氧化后产物相对集中, 表明其对酚类和芳香醛类产物的选择性较好。

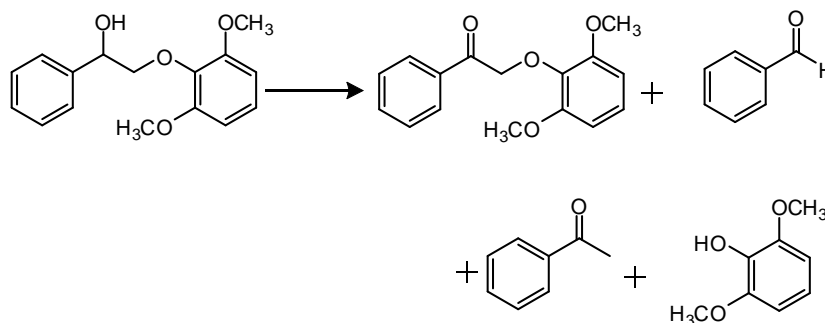


Figure 2. The mechanism scheme of the catalytic oxidation of dp-ol carried by phosphotungstic acid

图 2. 磷钨酸催化氧化 dp-ol 分子机理简图

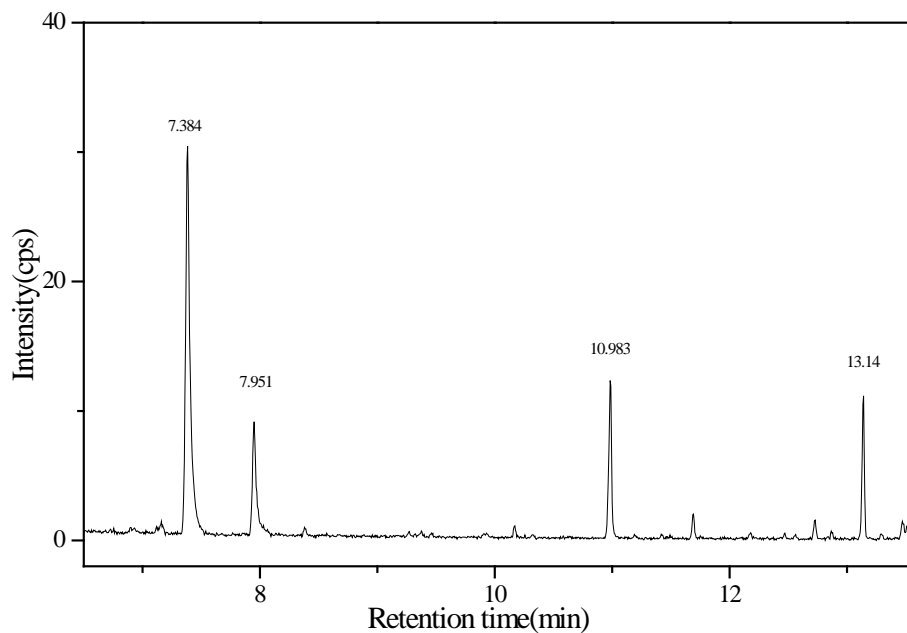
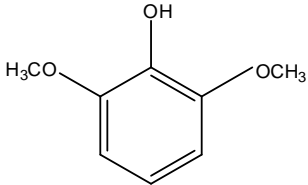
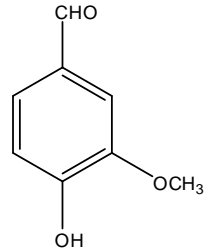
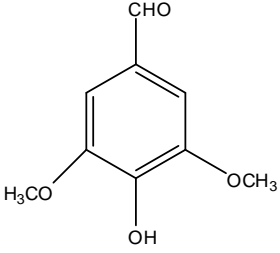
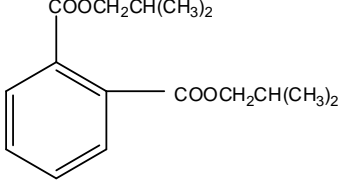


Figure 3. The GC-MS spectra of lignin catalytic oxidized by phosphotungstic acid

图 3. 磷钨酸催化氧化木质素气质谱图

Table 3. The GC-MS result of lignin catalytic oxidized by phosphotungstic acid
表 3. 磷钨酸催化氧化木质素的气质检测结果

序号	保留时间(min)	化合物名称	结构式
1	7.384	2,6-二甲氧基苯酚	
2	7.951	3-甲氧基-4-羟基苯甲醛	
3	10.983	3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛	
4	13.14	邻苯二甲酸二异丁酯	

4. 结论

通过正交实验的设计和分析,表明磷钨酸对木质素模型分子具有较好的催化氧化性能,其机理主要是催化剂具有酸性和氧化性,首先夺取 dp-ol 分子中 α 碳上的羟基氢原子,相应羰基化合物。羰基的形成进一步活化了 β -O-4 键,继而模型分子中的 C-O 键开裂,生成 2,6-二甲氧基苯酚和苯乙酮,同时部分 C-C 键也发生断裂,形成苯甲醛。在最优条件下对真实木质素也进行了相应实验,并对产物进行分析,结果表明磷钨酸催化氧化木质素的产物分布相对集中,对酚类和芳香醛类产物的选择性较好,表现出与催化氧化模型分子相同的规律。

基金项目

新疆维吾尔自治区自然科学基金(201442137-4)。

参考文献

- [1] Serrano-Ruiz, J.C., Luque, R. and Sepulveda-Escribano, A. (2011) Transformations of Biomass-Derived Platform Molecules: From High Added-Value Chemicals to Fuels via Aqueous-Phase Processing. *Chemical Society Reviews*, **40**,

- 5266-5281. <https://doi.org/10.1039/c1cs15131b>
- [2] Zhou, C., Xia, X., Lin, C., Tong, D. and Beltramini, J. (2011) Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fine Chemicals and Fuels. *Chemical Society Reviews*, **40**, 5588-5617. <https://doi.org/10.1039/c1cs15124j>
- [3] Sun, Y. and Cheng, J. (2002) Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review. *Bioresource Technology*, **83**, 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
- [4] Demesa, A.G., Laari, A., Sillanpaa, M., Koiranen, T. and Wool, R.P. (2017) Valorization of Lignin by Partial Wet Oxidation Using Sustainable Heteropoly Acid Catalysts. *Molecules*, **22**, 1625. <https://doi.org/10.3390/molecules22101625>
- [5] Wool, R.P. and Sun, X.S. (2005) Bio-Based Polymers and Composites. *Materials Today*, **8**, 63.
- [6] 张勤生, 王来来. 木质素及其模型化合物的加氢脱氧反应研究进展[J]. 分子催化, 2013, 27(1): 89-97.
- [7] Cheng, C.B., Wang, J.Z., Shen, D.K., Xue, J.T., Guan, S.P., Gu, S., Luo, K.C., *et al.* (2017) Catalytic Oxidation of Lignin in Solvent Systems for Production of Renewable Chemicals: A Review. *Polymers*, **9**, 240.
- [8] Behling, R., Valange, S. and Chatel, G. (2016) Heterogeneous Catalytic Oxidation for Lignin Valorization into Valuable Chemicals: What Results? What Limitations? What Trends? *Green Chemistry*, **47**, 1839-1854. <https://doi.org/10.1039/C5GC03061G>
- [9] Xu, C.P., Arancon, R.A.D., Labidi, J. and Luque, R. (2014) Lignin Depolymerisation Strategies: Towards Valuable Chemicals and Fuels. *Chemical Society Reviews*, **43**, 7485. <https://doi.org/10.1039/C4CS00235K>
- [10] Kozhevnikov, I.V. (1998) Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chemical Reviews*, **98**, 171-198. <https://doi.org/10.1021/cr960400y>
- [11] Dos Santos, D.A.S., *et al.* (2012) Modified Kraft Lignin for Bioremediation Applications. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **47**, 298-307. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.640909>
- [12] Sun, N., *et al.* (2011) Use of Polyoxometalate Catalysts in Ionic Liquids to Enhance the Dissolution and Delignification of Woody Biomass. *ChemSusChem*, **4**, 65-73. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000272>
- [13] Bujanovic, B., *et al.* (2011) Polyoxometalate Delignification of Birch Kraft Pulp and Effect on Residual Lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **31**, 121-141. <https://doi.org/10.1080/02773813.2010.503980>
- [14] Voitl, T., *et al.* (2010) Analysis of Products from the Oxidation of Technical Lignins by Oxygen and H₃PMo₁₂O₄₀ in Water and Aqueous Methanol by Size-Exclusion Chromatography. *Holzforschung*, **64**, 13-19. <https://doi.org/10.1515/hf.2010.006>
- [15] Zhao, Y., Xu, Q., Pan, T., Zuo, Y., Fu, Y. and Guo, Q.-X. (2013) Depolymerization of Lignin by Catalytic Oxidation with Aqueous Polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, **467**, 504-508. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.044>
- [16] Fan, G., Wang, M., Liao, C., Fang, T., Li, J. and Zhou, R. (2013) Isolation of Cellulose from Rice Straw and Its Conversion into Cellulose Acetate Catalyzed by Phosphotungstic Acid. *Carbohydrate Polymers*, **94**, 71-76. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.073>
- [17] Guan, Q., Zeng, Y., Shen, J., *et al.* (2016) Selective Hydrogenation of Phenol by Phosphotungstic Acid Modified Pd/Ce-AlO_x Catalyst in High-Temperature Water System. *Chemical Engineering Journal*, **299**, 63-73. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.105>
- [18] Victor, A., Pulidindi, I.N., Kim, T.H. and Gedanken, A. (2016) Design of a Selective Solid Acid Catalyst for the Optimization of Glucose Production from Oryza Sativa Straw. *RSC Advances*, **6**, 31-38. <https://doi.org/10.1039/C5RA20121G>
- [19] Zeng, C., Lu, J., Zheng, H., Chen, X. and Huang, B. (2016) Effect of Solvent on the Solvolysis Liquefaction of Sawdust with Phosphotungstic Acid under Supercritical Condition. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **44**, 342-348.
- [20] Demesa, A.G., Laari, A., Sillanpaa, M. and Koiranen, T. (2017) Valorization of Lignin by Partial Wet Oxidation using Sustainable Heteropoly Acid Catalysts. *Molecules (Basel, Switzerland)*, **22**, 1625. <https://doi.org/10.3390/molecules22101625>
- [21] 刘天祥, 兰海瑞, 曾永明, 洪亮, 张宏喜. 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.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2330-5231，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：jocr@hanspub.org