离子液体中催化解聚木质素研究现状

刘光勇^{1,2}, 王倩¹, 张雅琴¹, 何宏艳^{1*}, 江莉龙²

1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

2. 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002

*通讯作者, E-mail: hyhe@ipe.ac.cn

收稿日期: 2019-10-24; 接受日期: 2019-12-03; 网络版发表日期: 2020-02-14

国家自然科学基金优秀青年科学基金(编号: 21922813)、国家自然科学基金重点项目(编号: 21736003)、中国科学院前沿科学重点研究计划(编号: QYZDB-SSW-SLH022)和北京市自然科学基金(编号: 2182068)资助项目

摘要 木质素是木质纤维素的重要组成部分, 在木质纤维素中的含量达15%~35%, 仅次于纤维素。木质素是一种具有无定形复杂结构的高分子芳香聚合物, 由三种苯丙烷类单体芥子醇、松柏醇和

-香豆醇的酶促脱氢聚合产生。离子液体(ILs)作为一种功能化介质具有高沸点、难挥发、可设计性等特质, 对木质素具有较好的溶解能力, 这对木质素转化过程中的均相化意义重大。因此, 离子液体中催化转化木质素为高附加值化学品的研究越来越受关注。本文综述了离子液体作为溶剂和催化剂将木质素或木质素模型化合物有效转化为增值芳香化合物的相关研究, 分析并展望了该领域面临的挑战和机遇。

关键词 木质素, 离子液体, 光催化, 电催化, 化学品

1 引言

一直以来, 人类利用的能源、燃料和化学品等主要来源于不可再生的化石能源^[1,2]。随着社会发展, 人类对化石能源的需求日益增长, 导致全球化石能源枯竭、环境污染和温室效应凸显。根据欧盟委员会《世界能源、技术和气候政策展望》, 世界能源消费总量将从2010年的12.1亿吨油当量提高到2020年的14.5亿吨油当量, 到2030年将高达17.1亿吨油当量。随之, 全球二氧化碳排放量将从 29.3×10^9 吨(2010年)增加到 44.5×10^9 吨(2030年), 致使全球变暖加剧, 海平面逐渐上升^[3], 可持续和可再生能源的开发利用迫在眉睫。生物质资源具有可再生、储量大、分布广、污染低、廉

价等优点, 近年来其转化利用逐渐受到学术界和工业界的共同关注。生物质资源包括甘油三酯、木质纤维素、甲壳素、淀粉等^[4], 其中, 木质纤维素是地球上最丰富的一类生物质能源, 木质纤维素主要由纤维素(30%~50%)、半纤维素(20%~35%)、木质素(15%~35%)组成^[5~7]。目前纤维素和半纤维素已实现了较好的利用。木质素主要由苯丙烷类单体芥子醇、松柏醇和

-香豆醇三种单体通过4-O-5、 α -O-4、 β -O-4、 β - β 、 β -1、5-5等键连接成一种高度聚合的大分子有机物(图1)^[5~7], 呈现为复杂的、不定型、高聚结构, 并且不同来源的木质素含量和结构都有较大差异^[6], 严重影响了它的开发利用。如今, 纸浆和造纸行业只有2%的木质素被商业化利用, 而大多数木质素仍以废弃物

引用格式: Liu G, Wang Q, Zhang Y, He H, Jiang L. Degradation of lignin in ionic liquids: a review. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 259–270, doi: 10.1360/SSC-2019-0136

图1 木质素结构示意图^[5~7] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of lignin structure [5~7] (color online).

排放^[8].

目前, 绝大多数含碳的大宗化学品, 都是以石油、煤等不可再生的化石资源为原料, 通过复杂转化过程获得, 由此带来温室效应、气候变迁及环境污染等一系列问题. 将木质素解聚制备高附加值芳香化合物的技术备受关注. 但由于木质素结构复杂, 导致其解聚产物收率和选择性偏低, 因此如何实现木质素的选择性转化是高效利用木质素及生物质的关键. 为了突破这一瓶颈, 不同于常规解聚木质素获得芳香化合物的途径, Li课题组^[9,10]提出选择性断裂木质素的苯环结构并通过原位酯化等强化模式, 来实现木质素高值化转化的新策略. Yan课题组^[11]以再生木质素为原料, 通过化学溶液燃烧法合成了层状结构石墨烯, 为天然生物质基多孔碳材料的设计合成提供了新思路, 并强调了其在废水处理方面的应用潜力. 因此, 开发利用木质素转化为多种附加值较高的化学品潜力巨大. 然而, 当前木质素高值化转化的研究还较少, 而木质素转化方法及利用的研究较多并已有综述发表. 例如, Zhang等^[12]总结了近年来国内外在木质素催化转化方面的研究进展, 指出气化和热解为木质素的解聚提供了暂时的解决方案, 要真正实现木质素的高值化利用, 主要途径是芳香化学品的生产. Weckhuysen等^[13]对木质素结构、预处理方式、木质素模型化合物的种类、木质素的溶解以及催化转化木质素的方法做了较为详尽的综述, 并提出生物精炼厂将成为一个高效、高度集

成的系统. 此外, 国内不少研究团队^[14~18]对氢解木质素的催化剂、氢供体、木质素的催化氧化还原解聚进行了详细概述. 同时, 对木质素衍生的酚类化合物的加氢脱氧催化剂、反应条件和机理及催化剂失活等方面做了综述, 并提出设计和筛选合适的溶剂体系和具有较高活性及稳定性的催化剂是实现木质素有效加氢解聚的关键, 木质素化学催化转化应与其他技术(机械化学、电化学、光催化、超声以及微波等)协同耦合应用, 来提高木质素的解聚能力及产物的选择性. Zhang等^[19]对理论计算在木质纤维素的利用方面的研究进展进行了综述, 强调了溶解木质素过程中溶剂和催化剂分子间的复杂分子内相互作用以及其热力学和输运性质之间的关系. 本文在突出离子液体(ionic liquids, ILs)中降解木质素的同时重点阐述了在ILs中光、电催化解聚木质素的研究进展.

离子液体是一种由阴阳离子结合而成的在常温下呈熔融状态的盐类, 具有独特的物理化学性质, 如蒸汽压低、不可燃、较宽的电化学窗口、对有机和无机物出色的溶解能力以及可设计性等^[20~25]. 自1914年第一个离子液体——硝酸乙基铵[EtNH₃][NO₃]问世以来, 离子液体发展至今已经历了几代, 种类繁多, 如图2所示. 其中, 低共熔溶剂的物理化学性质与离子液体非常相似, 因此也有人把它归为一类新型离子液体或离子液体类似物. 低共熔溶剂是由一定化学计量比的氢键受体(如季铵盐)和氢键供体(如酰胺、羧酸和多元醇等

图 2 ILs 的多样性^[24] (网络版彩图)

Figure 2 The diversity of ILs^[24] (color online).

化合物)组合而成的两组分或三组分低共熔混合物,其凝固点显著低于各个组分纯物质的熔点,主要特性有化学稳定性好、溶剂化能力强等^[25~28]。近年来,还出现了阴、阳离子上含有羟基(–OH)、羧基(–COOH)、胺基(–NH₂)、醚基(R–O–R')等官能团的功能化ILs,功能化ILs可根据特定应用需求(task-specific)进行设计,能大幅提高反应选择性和转化率^[29]。质子型离子液体(protic ionic liquids, PILs)是由布朗斯特酸和布朗斯特碱通过化学计量反应得到的一类ILs,氢质子由布朗斯特酸转移到布朗斯特碱上,该类ILs中同时具有质子供体和受体,其内部将会形成丰富的氢键网络结构,使其在黏度、离子电导率、表面张力等方面表现出优异性能^[30]。手性ILs是在离子液体中引入手性中心,通过改变手性原子上连接的阴阳离子来赋予该类ILs不同的性质和用途,如可作为催化剂、气相色谱和近红外光谱的手性拆分试剂等^[31]。负载化ILs是通过物理或化学方法,将ILs负载到载体上,形成离子液体薄膜结构,使得ILs由“液态”转变为“固态”,在保留其ILs液体固有特性的同时又具有较大的比表面积,大大提高ILs利用率及反应效果^[32]。通过以上简介可以看出,ILs种类繁多,具有较好的催化、溶解和离子微环境构筑的能力,是一种应用前景广阔的绿色功能化介质^[33~35]。

2 木质素及其模型化合物解聚

因真实木质素结构太过于复杂,近年来主要通过研究结构更简单、分子量更低的木质素模型化合物以加深对木质素及其利用方面的了解。采用模型化合物

能合理表达的原因在于^[36]。(1) 模型化合物含有真实木质素中发现的相似连接,比如: C–O–C (β -O-4/4'、 α -O-4/4'、 α/γ -O- γ 、4-O-5/5'等)和C–C键(5-5/5'、 β - β 、 β -1、 β -5等)^[13,37,38],可为木质素的解聚以及反应活性提供信息;(2) 模型化合物本身可能是木质素解聚后的产物,可为木质素解聚后所得到的下游产品的利用提供有用信息;(3) 可降低解聚产物在化学分析方面的困难;(4) β -O-4、 α -O-4型连接方式在木质素的总连接方式中所占比例高,有效地断裂这两种连接对于木质素的解聚具有一定普适性和指导意义;(5) 在较温和条件下,断裂C–O键可使木质素中原有的芳香结构在最大限度上得到保留,从而实现将高分子量的木质素转化为低分子量的芳香化合物,这对于以生物质为原料生产精细化学品和燃料的工艺具有重要意义^[12,33]。

2002年,美国Rogers教授开创性报道了ILs中溶解生物质及其处理过程的实验,开启了ILs中溶解生物质的研究;ILs能溶解生物质归功于某些离子能与生物质形成较强的氢键^[39]。由于ILs出色的溶解生物质和木质素的能力,许多潜在的均相和非均相反应可应用于木质素的降解,在均相反应中木质素解聚反应更容易进行,选择性更高^[40]。因此,在ILs中催化解聚木质素由于可获得独特化合物、选择性高、易于分离等优点而备受关注。ILs中催化解聚木质素及其模型化合物的方法主要有:酸/碱催化、催化加氢、光催化、电催化^[6],如图3所示。本文按照不同催化方法分别综述了其相关研究进展。

2.1 离子液体酸/碱催化解聚木质素

长期以来,酸或碱催化的木质素解聚已被广泛研究,并在相对温和的条件下应用于木质素解聚生成简单芳香族单体。该方向的研究主要集中在芳基-烷基醚键(如 β -O-4键)的水解裂解,这是基于木质素结构中芳基-芳基醚键、酚醛C–O键和芳香族之间C–C键能量最弱的连接方式^[6]。而且在酸性或碱性催化条件下木质素芳基-芳基醚键的裂解反应代表了木材和其他木质纤维素解聚的主要反应。

研究表明,功能化ILs既可作为酸性催化剂又可作为溶剂,通过酸催化水解 β -O-4键可使木质素及其模型化合物解聚^[12,41]。例如,Ekerdt等^[42]在酸性HMIMCl中解聚木质素模型化合物,通过烷基-芳基醚键的水解进

图3 ILs中催化降解木质素示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagram of catalytic degradation of lignin in ILs (color online).

行解聚反应. Wasserscheid等^[43]对不同金属盐以及含不同阴离子的ILs降解山毛榉木质素的活性进行了考察. 研究发现, 在 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2/[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 反应体系中降解山毛榉木质素效果最佳. 同时, 阴离子对木质素解聚过程以及产物分布有重要影响, 硝酸盐能溶于 $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 中使催化反应发生在均相中, 更有利于传质过程和催化氧化作用, 在 100°C 、 84×10^5 Pa下反应24 h后, 山毛榉木质素转化率可达66.3%, 主要产物为2,6-二甲氧基-1,4-苯醌. Ekerdt等^[44]研究表明, 酸性ILs降解木质素模型化合物反应是通过水解 β -O-4醚键实现, 且解聚反应活性与酸强度无关, 中间产物严重依赖ILs中的阴离子, 产物分布和含量也不一样(图4). Li等^[45]构建了一类新型的乳液反应器, 并考察了功能化酸性离子液体原位催化木质素解聚的反应活性, 其构建的油包水(正丁醇-水)乳液反应器表现出了明显的乳液特性. 由于木质素的疏水性使其能够聚集在油水界面, 显著地增强了木质素的溶解效应, 强化了木质

素解聚作用. 研究发现, 在最优反应条件下木质素的解聚率高达89.1%, 单酚收率可达29.60 mg/g, 同时获得了较高的产物选择性. 在正丁醇-水反应体系下, 木质素的 α -O-4、 β -O-4等亲水性基团处于油水界面中, 有利于与催化剂接触断裂, 相对于甲醇-水、乙醇-水等非乳液体系表现出优异的反应活性以及过程强化作用. 反应后, 由于木质素的疏水性, 酸性离子液体的亲水性使得体系重新形成两相, 木质素解聚产物存在于正丁醇相中, 离子液体催化剂存在于水相中, 通过简单处理即可回收催化剂. 研究表明, 通过设计新型的反应体系能很好地实现催化剂循环利用以及产物的分离, 同时还能强化反应过程.

由于在碱性条件下大多数二烷基取代的咪唑基ILs具有不稳定性, 因此ILs中碱催化降解木质素及其模型化合物的报道较少^[46]. Song等^[47]在碱性ILs溶液中使用 CuSO_4 催化降解木质素, 同时建立了反应-分离耦合体系. 该研究使用弱碱性ILs, 其碱性弱于 NaOH . 通常弱碱性环境可增加活性氧的氧化能力, 使得木质素在该ILs中的降解比在 NaOH 中更容易, 同时以甲基异丁基酮为萃取剂萃取分离产物, 可防止产物被进一步氧化. Ekerdt等^[48]在 $[\text{BDMIm}]\text{Cl}$ 离子液体催化体系下, 研究了4种不同碱度和结构的有机物 N -碱, 包括1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一碳-7-烯(DBU)和1,1,3,3-四甲基胍(TMG)催化水解木质素模型化合物的活性, 结果显示TBD/ $[\text{BDMIm}]\text{Cl}$ 催化体系下木质素模型化合物降解率高于90%, 超过40%的醚键断裂成产物(图5). 在该反应体系中, TBD可能既作为碱又作为亲核试剂, 若能进一步阐明TBD具有高催化活性的机理, 就可以基于所建议的双官能亲核试剂模型, 提出新的 β -O-4键裂解过程.

图4 在ILs中酸催化木质素模型化合物降解示意图^[44] (网络版彩图)

Figure 4 Pathways of GG and VG degradation in acidic ILs ^[44] (color online).

2.2 离子液体中催化加氢处理木质素

木质素在还原环境中(如在氢存在下), 选择性催化加氢处理是将木质素大分子解聚成具有较小分子量的产物(木质素低聚物、酚和其他高价值产物)的另一种有效且广泛应用的策略^[6]. 这种方法也被应用于升级生物质衍生物, 如由生物质热解成烃燃料及其生物油. 为了保持和充分利用木质素的芳香性质, 将木质素及其模型化合物催化还原成芳香产品的研究备受关注, 并取得了重要研究进展. 据报道, 这些反应通常使用各种金属催化剂在含水、醇和其他有机溶剂中进行^[6,49]. 而在ILs中木质素及其模型化合物加氢处理的报道还较少.

目前, 离子液体中催化加氢处理木质素的金属催化剂有Pd、Pt、Rh和Ru, 由于它们在H₂存在下裂解C-O键具有优越的催化性能而被广泛研究. Zhang等^[49]报道了利用[Ch][MeSO₃]-Pd/C反应体系可将Kraft木质素选择性地解聚为单酚, 如图6所示. 结果表明, [Ch][MeSO₃]因具有强酸性、良好的热稳定性和较好

的木质素溶解度等优点, 成为木质素催化转化的理想溶剂. 降解产物分布结果显示, 阳离子[Ch]在决定活性和选择性方面发挥了至关重要的作用. 同时发现, Pd物种是木质素氢解反应的活性中心, 在没有H₂的情况下几乎不发生反应. 由于[Ch][MeSO₃]离子液体具有强酸性可以裂解C-O, 在该反应体系下通过氢解木质素模型化合物而确定了Kraft木质素氢解的机理: 反应第一步[Ch][MeSO₃]催化C-O键裂解, 生成愈创酚和烯醇, 第二步烯醇通过两种可能的途径进行转化: (1) 酸和Pd/C催化氢解反应生成烷基酚; (2) 酸催化发生羟醛反应生成苯酚和邻苯二酚. 在[Ch][MeSO₃]-Pd/C反应体系下可以选择性地催化裂解C-C和C-O, 从而最大限度地提高对最小芳香族酚的选择性, 如苯酚和邻苯二酚. 该研究不仅提供了一种获取苯酚和儿茶酚的可持续途径, 而且开辟了一条利用木质素的新途径, 从而丰富了利用生物质作为资源生产精细化学品的多样性. Zhang等^[50]考察了Pt、Rh、Ru、Pd几种贵金属在[Bmim]PF₆中催化加氢处理木质素模型化合物的活性; 建立了一种由在离子液体中均匀分布稳定的贵金属纳

图5 在ILs中碱催化木质素模型化合物降解示意图^[48] (网络版彩图)

Figure 5 Pathways of GG degradation in base ILs ^[48] (color online).

图6 催化氢解Kraft木质素示意图^[49] (网络版彩图)

Figure 6 Catalytic hydroprocessing of Kraft lignin in heterogeneous catalytic systems ^[49] (color online).

米粒子(NPs)组成的新型催化体系, 用于选择性还原裂解C-O和O-H键. 研究发现, 原位合成的Pd、Pt、Rh、Ru四种类型的NPs在[Bmim]PF₆中分布良好、不团聚. 这些催化体系在130℃下对各种木质素单体和二聚体模型化合物的转化率几乎达100%, 且多次循环使用后无活性损失. [Bmim]PF₆中的PtNPs平均直径为5.6 nm, 被认为是木质素单体和二聚体模型化合物转化的最佳催化体系, 转化率约为100%, 选择性最高可达97%.

2.3 离子液体中光催化解聚木质素

非均相光催化是一种新兴的催化技术, 具有氧化降解有机化合物的巨大潜力; 光催化也称为“高级氧化工艺”, 适用于染料和酚类化合物的氧化. 木质素具有酚的性质, 可以在光催化下实现降解^[13,51]. 目前, 在所用的半导体中, TiO₂被认为是光催化效果最好的材料. 在近紫外光照射下, 能形成电子空穴有利于氧化物种的生成^[52,53]. Czermak等^[54]提出了光催化降解有机物的反应机理, 如图7所示. 该催化反应分两部分进行: (1) 由光催化生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等氧化物种; (2) 自由基氧化底物. 事实证明, TiO₂非常适合光催化降解有机化合物, 当TiO₂吸收紫外(UV)光时引发木质素的光催化氧化降解; 短波长和高能量紫外光可触发两种不同途径的反应, 即电子空穴反应和 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化降解木质素来完成光解过程^[55,56].

Wright等^[57]在TiO₂/UV/H₂O₂/Laccase体系中研究

图7 光催化降解有机物反应原理图^[54] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagram of photocatalytic degradation of organic compounds ^[54] (color online).

了木质素衍生物(木质素)的降解机理, 并提出了TiO₂/UV/H₂O₂体系下的降解反应机理(图8). 研究发现, Laccase对降解木质素具有促进作用, 然而Laccase降解木质素反应的精确机理仍不清楚, 该反应体系不仅能完全降解木质素, 还能生成较有价值的化工产品, 如乙酸、琥珀酸等有机酸. Wang等^[58]在一锅法中采用光催化氧化—氢解法, 选择性断裂 β -O-4模型化合物中的C-O键, 该反应机理包括两部分: (1) 在Pd/ZnIn₂S₄上采用波长为455 nm的光进行催化氧化 α -C-OH; (2) 在TiO₂-NaOAc上采用波长为365 nm的光进行氢解C-O键. 研究发现, 通过转换波长可实现两者的协同效应, TiO₂原位生成的Ti³⁺能够活化C-O键. 迄今, 文献报道

图8 光催化降解木质素反应原理图^[57] (网络版彩图)

Figure 8 The reaction principle of photocatalytic degradation of lignin ^[57] (color online).

的大多数光催化反应都是在水相和有机相中进行, 在 ILs 中光催化降解木质素及其模型化合物的研究还较少. Labidi 等^[59]利用木质素在 ILs 中具有较好的溶解度及 TiO_2 具有较好的光电效应, 进行了光催化降解木质素的研究, 发现使用 $\text{Bmim}[\text{MeSO}_4]$ 离子液体进行光催化降解木质素效果不佳, 原因可能是 $\text{Bmim}[\text{MeSO}_4]$ 离子液体在光催化条件下会降解且缺乏羟基. 由于目前还难以定性和定量地分析木质素降解产物, 这极大地限制了 ILs 中光催化降解木质素及其模型化合物的研究发展.

2.4 离子液体中电催化降解木质素

电化学作为化学的分支之一, 指的是研究两类导体(电子导体, 如金属或半导体; 以及离子导体, 如电解质溶液)形成的接界面上所发生的带电及电子转移变化的科学. 1800 年, Nicholson 利用 Volta 电堆电解水溶液时, 发现两个电极上均有气体析出, 这是人类第一次尝试电化学实验, 也是第一次电解水的尝试(至今人们对于析氢和析氧反应的探索仍在继续). 直到 1830 年, Faraday 乙酸电解实验是第一次有机制备电化学实验. Faraday 开创性的研究激发了人们利用电流来驱动非自发有机反应的兴趣^[60,61]. 1847 年的 Kolbe 电解, 为普遍存在的羧酸电化学氧化(阳极氧化)获得烷基自由基提供了方便的手段^[62]. 1907 年 Tafel 的电化学(一个著名的阴极还原: Tafel 重排)研究开启了人类使用电化学制备碳氢化合物的大门^[63].

近年来, 人们开发了基于电化学技术的新型高级氧化工艺, 即电化学高级氧化工艺(EAOPs), 来预防和修复环境污染, 特别是对水体的污染. 该方法是基于电化学生成一种强大的氧化剂来破坏有机物, 使有机物降解直至其无机化^[64], 木质素降解的电化学氧化法以其反应可控、环境友好等特点受到了广泛关注并迅速发展起来. 电化学氧化也被认为是木质素氧化降解的潜在替代方法. 目前阳极材料从单一的金属(Pb 、 Ni)^[65,66]到复合型的金属氧化物(Ti/Sb-SnO_2 、 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti/Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-IrO}_2$ 、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 和 $\text{Ti/TiO}_2\text{-IrO}_2$)均已被广泛研究^[67-69]. 而对阴极材料的研究还较少, 主要集中于碳材料及其改性. 不同环境下, 氧气在阴极碳材料上发生还原反应(ORR)生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 H_2O 等产物(图9), 其中只有 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 具有氧化活性被称为活性氧化物种(ROS)^[70,71].

图9 电催化氧还原反应示意图(网络版彩图)

Figure 9 Schematic diagram of electrocatalytic oxygen reduction reactions (color online).

当用 ROS(阴极氧还原产生)氧化降解木质素时, 阳极上也能够氧化降解木质素, 阴阳极协同催化氧化降解木质素(图10)的效率比单一电极更高^[71].

相比之下, ILs 中电化学催化降解木质素具有以下几个优势^[72-74]: (1) 离子液体在电化学催化中扮演着电解质和溶剂的双重角色, 消除了电解质和溶剂混合物的使用; (2) ILs 可改善木质素及其模型化合物的溶解情况, 从而促进电催化降解木质素及其模型化合物的效率; (3) ILs 具备较宽的电化学窗口, 电化学催化降解木质素及其模型化合物的副反应更少; (4) 在温和反应条件下, 可通过对电极施加不同的电压而获得不同的产物、选择性以及更高的电解效率; (5) 电化学反应过程中产生的电流强度与中间或最终产物的产率成正比; (6) 木质素电化学氧化主要通过反应物在电极上进行简单的电子得失来完成; 电子起试剂的作用, 电极起催化剂的作用, 不需要特定的添加剂以及特制催化剂, 可以避免使用有害的溶剂和试剂对环境造成污染; 同时还可以降低分离和回收等过程的能耗. 因此, ILs 中电化学降解木质素及其模型化合物成为了热点研究领域.

Hempelmann 等^[75]利用三元复合金属电极材料 ($\text{Ru}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ir}_{0.6}\text{O}_x$) 在 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{MeSO}_3]$ 离子液体中降解了木质素, 通过改变电极组成可改变降解产物的数量和组成, 掺入过渡金属可以增加电催化活性. 利用气相色谱-质谱(GC-MS)和高分辨质谱(HRMS)对产物进行分析发现产物有 18 种, 同时对 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{MeSO}_3]$ 的循

环回收进行了研究, 回收率可达98.5%~99.2%, 这表明 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{MeSO}_3]$ 在电催化反应条件下稳定性好, 回收的 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{MeSO}_3]$ 的纯度和回收率证明了该反应体系具有高效分离、循环利用等优点. Wan等^[76]利用 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ 网和多孔C-PTFE电极在 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 非质子型离子液体中进行了木质素模型化合物降解的研究. 结果表明, 原位产生的ROS ($\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2)通过氧化断裂4-苄氧基苯酚(PBP)中的醚键将木质素模型化合物最终降解, 并提出了A和B两个不同反应路径和机理(图11), 由于 H_2O 可以充当质子源, 当体系中加入适量 H_2O 时, O_2 在阴极上发生两电子还原反应原位生成双氧水, 反应更有利于沿路径B进行. Volmer等^[77]采用两个平行的网状玻碳电极在非质子型(1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸 $[\text{emim}][\text{OTf}]$)和质子型(三乙基甲磺酸铵TMS)两种离子液体中进行了降解木质素衍生物研究. 实验表明在电解和质子转移反应中, 水的存在(和不存在对比)对降解效率有显著影响. 同时还发现质子型

(三乙基甲磺酸铵TMS)离子液体对电催化生成 H_2O_2 更有利. 通过使用HPLC-MS和GC-MS联用检测以及分析降解后混合物中的极性与非极性以及挥发性与非挥发性成分来确定产物分布, 从而确定反应机理. Wan等^[78]的研究表明在质子化的离子液体($[\text{HNEt}_3][\text{HSO}_4]$)中氧气在阴极石墨毡电极上发生两电子还原生成 H_2O_2 从而氧化断裂木质素模型化合物的 $\alpha\text{-O-4}$ 键, 同时还获得了48.2%的底物降解率和29.5%的电流效率. Hempelmann等^[79]制备了稳定的 Ru-V-Ti 混合氧化物阳极材料, 并探讨了它们在 $\text{HNEt}_3\text{MeSO}_3$ 离子液体中电催化降解木质素的活性, 提出了阳极氧化降解木质素 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 键的机理(图12), 检测发现产物中含有多种典型的木质素氧化降解后的产物, 如醛和酮(苯甲醛、3-呋喃甲醛、间甲苯甲醛、分析并鉴定出香兰素、乙酰香草醛), 这表明木质素的解聚是通过 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 键的断裂而进行的, 且阳极上施加的电势对产品组成具有极大的影响, 施加电势较高会导致分子量较小的分子形成. 目前在离子

图 10 阴阳极协同催化氧化降解木质素示意图^[71] (网络版彩图)

Figure 10 Synergistic catalytic oxidation of lignin by anode and cathode [71] (color online).

图 11 阴极氧还原催化氧化降解木质素模型化合物示意图^[76] (网络版彩图)

Figure 11 Scheme of ether-bond cleavage in PBP by ROS generated on cathode [76] (color online).

图 12 阳极氧化裂解木质素 C_{α} - C_{β} 键示意图^[79]

Figure 12 Oxidative cleavage mechanism of the lignin C_{α} - C_{β} bond [79].

液体中结合阴阳极协同催化降解木质素及其模型化合物的研究鲜有报道。

3 总结与展望

当今社会面临化石能源枯竭、全球气候变暖等严峻挑战。因此,采用环境友好路线将可再生木质素高效转化为增值化学品和燃料品具有重要意义。现有研究表明,ILs可用于木质素及其模型化合物的解聚。与水溶液相比,ILs中降解木质素及其模型化合物可获得更高的选择性。同时,离子液体阴阳离子的可调性以及ILs的多功能性,为ILs中降解木质素及其模型化合物提供了更多可能性,开拓了ILs中木质素转化为增值化学品的新领域。然而,目前还难以定性和定量地分析木质素降解产物,这极大地限制了该领域的研究发展。

目前该领域的研究还处于初级阶段,主要有以下5

个方面有待发展: (1) ILs对木质素降解的作用机制尚不清晰,尤其是光/电外场强化催化下ILs的作用和影响几乎是空白。因此,揭示ILs中阴阳离子在木质素降解中各自发挥的作用是该领域研究的根本; (2) 木质素在ILs中转化和解聚的中间和最终产物还难以定性和定量分析,这极大地限制了该领域的研究发展,接下来建立相应的分析测试方法是其研究的保障; (3) ILs作为一种新型功能介质,从中分离出众多降解产物面临着巨大挑战,但却是分析降解产物的前期基础,需要与分析测试方法并行; (4) 基于ILs和材料的可设计性,合成高效ILs体系并匹配稳定且催化性能良好的催化剂,精准诱导提高木质素降解为单体芳烃的选择性存在较大的创新空间; (5) ILs中降解木质素的反应分离涉及化学、材料科学、过程工程等诸多学科,需要其交叉融合,才能形成环境友好、能耗低、可持续的绿色化工反应过程。

参考文献

- 1 Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ, Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T. *Science*, 2006, 311: 484–489
- 2 Huber GW, Iborra S, Corma A. *Chem Rev*, 2006, 106: 4044–4098
- 3 Directorate-General for Energy Research. European Commission. *Publication EUR 20366: World energy, technology and climate policy outlook 2030 (WETO)*. Luxembourg Office for Official Publications of the European Communities, 2003
- 4 Amidon TE, Liu S. *Biotech Adv*, 2009, 27: 542–550
- 5 Upton BM, Kasko AM. *Chem Rev*, 2015, 116: 2275–2306
- 6 Zhang Z, Song J, Han B. *Chem Rev*, 2016, 117: 6834–6880
- 7 Vanholme R, Demedts B, Morreel K, Ralph J, Boerjan W. *Plant Physiol*, 2010, 153: 895–905
- 8 Hu L, Pan H, Zhou Y, Zhang M. *Bioresources*, 2011, 6: 3515–3525
- 9 Cai Z, Long J, Li Y, Ye L, Yin B, France LJ, Dong J, Zheng L, He H, Liu S, Tsang SCE, Li X. *Chem*, 2019, 5: 2365–2377
- 10 Li Z, Cai Z, Zeng Q, Zhang T, France LJ, Song C, Zhang Y, He H, Jiang L, Long J, Li X. *Green Chem*, 2018, 20: 3743–3752
- 11 Wang A, Zheng Z, Li R, Hu D, Lu Y, Luo H, Yan K. *Green Energy Environ*, 2019, 4: 414–423
- 12 Li C, Zhao X, Wang A, Huber GW, Zhang T. *Chem Rev*, 2015, 115: 11559–11624

- 13 Zakzeski J, Bruijninx PCA, Jongerius AL, Weckhuysen BM. *Chem Rev*, 2010, 110: 3552–3599
- 14 Wang WJ, Xu Y, Wang DL, Wang CG, Ma LL. *CIESC J*, doi: 10.11949/0438-1157.20190928 (in Chinese) [王文锦, 徐莹, 王东玲, 王晨光, 马隆龙. 化工学报, doi: 10.11949/0438-1157.20190928]
- 15 Shu RY, Xu Y, Zhang Q, Ma LL, Wang TJ. *CIESC J*, 2016, 67: 4523–4532 (in Chinese) [舒日洋, 徐莹, 张琦, 马隆龙, 王铁军. 化工学报, 2016, 67: 4523–4532]
- 16 Zhang Y, Zhai YX. *CIESC J*, 2017, 68: 821–830 (in Chinese) [张颖, 翟勇祥. 化工学报, 2017, 68: 821–830]
- 17 Shen XJ, Huang PL, Wen JL, Sun RC. *Prog Chem*, 2017, 29: 162–178 (in Chinese) [沈晓骏, 黄攀丽, 文甲龙, 孙润仓. 化学进展, 2017, 29: 162–178]
- 18 Kong J, Luo Z, Li B, Wu L, He M, Zhao C. *Sci Sin-Chim*, 2015, 45: 510–525 (in Chinese) [孔劼琛, 骆治成, 李博龙, 吴浏璧, 何鸣元, 赵晨. 中国科学: 化学, 2015, 45: 510–525]
- 19 Zhang Y, He H, Liu Y, Wang Y, Huo F, Fan M, Adidharma H, Li X, Zhang S. *Green Chem*, 2019, 21: 9–35
- 20 Pârvulescu VI, Hardacre C. *Chem Rev*, 2007, 107: 2615–2665
- 21 Maton C, De Vos N, Stevens CV. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 5963–5977
- 22 Podgoršek A, Jacquemin J, Pádua AAH, Costa Gomes MF. *Chem Rev*, 2016, 116: 6075–6106
- 23 Zhang S, Wang Y, He H, Huo F, Lu Y, Zhang X, Dong K. *Green Energy Environ*, 2017, 2: 329–330
- 24 Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 373: 1–56
- 25 Chen Y, Mu T. *Green Energy Environ*, 2019, 4: 95–115
- 26 Hou YC, Yao CF, Wu WZ. *Acta Phys Chim Sin*, 2018, 34: 873–885
- 27 Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. *Chem Rev*, 2014, 114: 11060–11082
- 28 Sarmad S, Mikkola JP, Ji X. *ChemSusChem*, 2017, 10: 324–352
- 29 Bates ED, Mayton RD, Ntai I, Davis JH. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 926–927
- 30 Greaves TL, Drummond CJ. *Chem Rev*, 2008, 108: 206–237
- 31 Wasserscheid P, Bösmann A, Bolm C. *Chem Commun*, 2002, 200–201
- 32 Zhang SJ, Liu XM, Yao XQ, Dong HF, Zhang XP. *Sci China Ser B*, 2009, 10: 1134–1144 (in Chinese) [张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 董海峰, 张香平. 中国科学: 化学, 2009, 10: 1134–1144]
- 33 Yang HL. Spectroelectrochemical studies of lignin model compounds oxidation mechanism. *Dissertation for Master's Degree*. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- 34 Hapiot P, Lagrost C. *Chem Rev*, 2008, 108: 2238–2264
- 35 Hallett JP, Welton T. *Chem Rev*, 2011, 111: 3508–3576
- 36 Jia SY. Study on the cleavage of β -O-4 bonds of lignin model compounds on Ionic Liquid. *Dissertation for Doctoral Degree*. Dalian: Dalian University of Technology, 2012
- 37 Pandey MP, Kim CS. *Chem Eng Technol*, 2011, 34: 29–41
- 38 Chakar FS, Ragauskas AJ. *Ind Crop Prod*, 2004, 20: 131–141
- 39 Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975
- 40 Hossain MM, Aldous L. *Aust J Chem*, 2012, 65: 1465–1477
- 41 Janesko BG. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 5423–5433
- 42 Cox BJ, Ekerdt JG. *Bioresource Tech*, 2012, 118: 584–588
- 43 Stärk K, Taccardi N, Bösmann A, Wasserscheid P. *ChemSusChem*, 2010, 3: 719–723
- 44 Cox BJ, Jia S, Zhang ZC, Ekerdt JG. *Polym Degrad Stabil*, 2011, 96: 426–431
- 45 Cai Z, Li Y, He H, Zeng Q, Long J, Wang L, Li X. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 11501–11510
- 46 Chowdhury S, Mohan RS, Scott JL. *Tetrahedron*, 2007, 63: 2363–2389
- 47 Liu S, Shi Z, Li L, Yu S, Xie C, Song Z. *RSC Adv*, 2013, 3: 5789–5793
- 48 Jia S, Cox BJ, Guo X, Zhang ZC, Ekerdt JG. *Holzforschung*, 2010, 64: 577–580
- 49 Liu F, Liu Q, Wang A, Zhang T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3850–3856
- 50 Chen L, Xin J, Ni L, Dong H, Yan D, Lu X, Zhang S. *Green Chem*, 2016, 18: 2341–2352
- 51 Lathasree S, Rao AN, SivaSankar B, Sadasivam V, Rengaraj K. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, 223: 101–105

- 52 Bubacz K, Choina J, Dolat D, Morawski AW. *Polish J Environ Stud*, 2010, 19: 685–691
- 53 Senthilkumaar S, Porkodi K, Gomathi R, Geetha Maheswari A, Manonmani N. *Dyes Pigments*, 2006, 69: 22–30
- 54 Awungacha Lekelefac C, Busse N, Herrenbauer M, Czermak P. *Int J Photoenergy*, 2015, 2015: 1–18
- 55 Felicio CM, Machado AEH, Castellan A, Nourmamode A, Perez DS, Ruggiero R. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2003, 156: 253–265
- 56 Ma YS, Chang CN, Chiang YP, Sung HF, Chao AC. *Chemosphere*, 2008, 71: 998–1004
- 57 Kamwilaisak K, Wright PC. *Energy Fuels*, 2012, 26: 2400–2406
- 58 Luo N, Wang M, Li H, Zhang J, Liu H, Wang F. *ACS Catal*, 2016, 6: 7716–7721
- 59 Prado R, Erdocia X, Labidi J. *Chemosphere*, 2013, 91: 1355–1361
- 60 Faraday M. *Ann Phys*, Leipzig 1834, 47: 438
- 61 Yan M, Kawamata Y, Baran PS. *Chem Rev*, 2017, 117: 13230–13319
- 62 Kolbe H. *J Prakt Chem*, 1847, 41: 137–139
- 63 Tafel J, Hahl H. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1907, 40: 3312–3318
- 64 Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 8336–8367
- 65 Bailey A, Brooks HM. *J Am Chem Soc*, 1946, 68: 445–446
- 66 Moodley B, Mulholland D, Brookes H. *Water SA*, 2011, 37: 33–44
- 67 Tolba R, Tian M, Wen J, Jiang ZH, Chen A. *J Electroanal Chem*, 2010, 649: 9–15
- 68 Shao D, Liang J, Cui X, Xu H, Yan W. *Chem Eng J*, 2014, 244: 288–295
- 69 Zhu H, Chen Y, Qin T, Wang L, Tang Y, Sun Y, Wan P. *RSC Adv*, 2014, 4: 6232–6238
- 70 Switzer EE, Zeller R, Chen Q, Sieradzki K, Buttry DA, Friesen C. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 8683–8690
- 71 Zhu H, Wang L, Chen Y, Li G, Li H, Tang Y, Wan P. *RSC Adv*, 2014, 4: 29917–29924
- 72 Cui X, Liang J, Wang D. *J Chem Technol Biotechnol*, 2015, 90: 747–753
- 73 Galiński M, Lewandowski A, Stępnik I. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 5567–5580
- 74 Kathiresan M, Velayutham D. *Chem Commun*, 2015, 51: 17499–17516
- 75 Rauber D, Dier TKF, Volmer DA, Hempelmann R. *Z Physikalische Chem*, 2018, 232: 189–208
- 76 Wang L, Liu S, Jiang H, Chen Y, Wang L, Duan G, Sun Y, Chen Y, Wan P. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: H705–H710
- 77 Dier TKF, Rauber D, Durneata D, Hempelmann R, Volmer DA. *Sci Rep*, 2017, 7: 5041
- 78 Jiang H, Wang L, Qiao L, Xue A, Cheng Y, Chen Y, Wan P. *Int J Electrochem Sci*, 2019, 14: 2645–2654
- 79 Reichert E, Wintringer R, Volmer DA, Hempelmann R. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 5214–5221

Degradation of lignin in ionic liquids: a review

Guangyong Liu^{1,2}, Qian Wang¹, Yaqin Zhang¹, Hongyan He^{1*}, Lilong Jiang²

¹ CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² National Engineering Research Center for Chemical Fertilizer Catalysts, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

*Corresponding author (email: hyhe@ipe.ac.cn)

Abstract: Lignin is an important component of lignocellulose, and its content in lignocellulose is 15%–35%, next to cellulose. Lignin is a kind of aromatic polymers with amorphous and complex structures, produced by enzymatic dehydrogenative polymerization with three phenylpropanoid monomers, that is, synapyl alcohol, coniferyl alcohol, and *p*-coumaryl alcohol. As a functional medium, ionic liquids (ILs) have some unique excellent physiochemical properties, such as high boiling point, non-volatile, designable. It has good solubility for lignin, which means the homogenization in the conversion process of lignin. Therefore, more and more attention has been paid to the catalytic conversion of lignin into high value-added chemicals in ILs. In this article, the research on the effective conversion of lignin and lignin model compounds into value-added aromatic compounds with ILs as solvents and/or catalysts is reviewed, and the challenges and opportunities in this field are analyzed and prospected.

Keywords: lignin, ILs, photocatalytic, electrocatalytic, chemicals

doi: [10.1360/SSC-2019-0136](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0136)