文章编号：1001-3555(2012)02-0105-06

# $NaBH_4/I_2$ 催化加氢裂解木质素的研究

赵水侠，王来来[1)]
（中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室，甘肃 兰州　730000）

**摘　要：**从麦草碱法制浆黑液中提取木质素，精制后，以苯乙酮为木质素的模型化合物，对催化剂组成及溶剂进行了考察. 在此基础上，以 $NaBH_4/I_2$ 为催化剂，无水乙醇为溶剂，对木质素进行加氢还原裂解反应研究. 考察了温度和时间对木质素催化加氢效果的影响，采用红外光谱(FTIR)、元素分析及凝胶渗透色谱分析(GPC)，表征木质素反应前后结构的变化. 凝胶渗透色谱分析表明，加氢还原后木质素的分子量明显降低. 采用自动电位滴定法测定反应前后木质素中总羟基含量，反应后木质素中总羟基含量为 10.19%. 得到了 $NaBH_4/I_2$ 催化木质素加氢还原反应的最优条件：以 1,2-二氯乙烷和乙醇(2∶1，*v*/*v*)作溶剂，$m(NaBH_4)∶m(I_2)=1∶1$，温度 175 ℃，反应时间 15 h.

**关　键　词：**$NaBH_4/I_2$；木质素；加氢还原
**中图分类号：**O643.38　　**文献标识码：**A

化石能源日益枯竭，同时人类对能源的需求又在快速增加. 到 2030 年，美国大约 30% 的化石能源要被生物质燃料取代[1]. 在煤炭、石油和天然气之后，生物质能居于世界能源消费总量第 4 位. 因此，生物质作为可转化为精细化学品和液体燃料的可再生资源，日益受到人类重视. 到目前为止，全球能源供应大约 3% 来自生物质，全球每年能产生 $1.7\times10^{11}$ 吨生物质，其中木质素约占 20%[2,3].

木质素是由苯丙烷基结构单元构成的一类高分子聚合物，目前主要用作水煤浆添加剂、水泥减水剂、化学固沙剂等[4-6]. 木质素加氢还原后，芳基-氧-芳基和芳基-氧-脂肪基键断裂，醇羟基和酚羟基含量提高，甲氧基含量降低，化学反应活性增强，生成具有多羟基的小分子化合物，可替代苯酚和醛通过聚合反应生成酚醛树脂. 2009 年，Nagy[2] 等人选择不同的催化剂，如 Pd/C、Co/Mo、$NaBH_4/I_2$、$RhCl(PPh_3)_3$ 等，对乙醇溶解木质素进行催化氢解，以 $NaBH_4/I_2$ 体系对木质素进行催化氢解时，发现加氢后木质素的分子量变小. 李改云[7] 等人在室温下对 $NaBH_4$ 还原褐腐木质素的结构特征进行研究，结果发现，加氢还原后木质素的分子量增加很多. 方桂珍[8-10] 课题组研究了以非均相催化剂 Pd/C 对木质素的加氢还原反应，反应后木质素的分子量降低，总羟基含量增加，但 Pd/C 催化加氢还原效果不如均相催化剂好，也许是非均相催化剂不能渗透到网状大分子内部的缘故.

我们采用均相催化剂 $NaBH_4/I_2$，对精制木质素进行催化加氢还原裂解. 首次以苯乙酮为木质素的模型化合物，考察了催化剂组成及溶剂对反应的影响. 测定了加氢还原反应前后木质素中总羟基含量及分子量；考察了温度及反应时间对反应效果的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

麦草碱法制浆黑液取自宁夏美利有限责任公司，其它化学试剂均为分析纯.

元素分析仪，德国 Elementar 公司 Vario Micro Cube，氧化炉温度 1 150 ℃，热导检测器（TCD），载气为氦气，流速 200 mL/min，氧气注入量 40 mL. 红外光谱仪，美国 Nicolet 公司 Nexus 870，采用 KBr 压片，频率范围 5 000 ~ 400 $cm^{-1}$，分辨率为 2 $cm^{-1}$. 微机自动电位滴定仪，中国江苏泰州大唐分析仪器有限公司 WDDY-2008，木质素中总羟基的含量采用乙酰化水解法测定[11]. 凝胶渗透色谱仪，美国 waters 公司 GPCV 2000，将木质素乙酰化后进行

**收稿日期：**2011-08-15；**修回日期：**2011-10-18.
**基金项目：**国家自然科学基金(21174115)，中国科学院“西部之光”联合学者项目.
**作者简介：**赵水侠，女，1975 年出生，硕士.
1）通讯联系人，E-mail：wll@liap.cas.cn.

GPC 测试，柱子 waters styragel HT6E 7.8 ×300 mm，示差检测器，流动相为四氢呋喃，流速为 1.0 mL/min，柱温为 40 ℃，聚苯乙烯标样做标定曲线. 高效液相色谱仪，Waters 公司 1525 型，紫外检测器，检测波长 254 nm，流动相水和甲醇，$C_{18}$ 柱子，室温.

### 1.2 木质素的制备

粗木质素分离：用 20% 的 $H_2SO_4$ 调麦草碱法制浆黑液，使其 pH 值大约为 3，析出木质素，抽滤，反复用蒸馏水洗涤至中性，干燥，得到粗木质素. 木质素精制：粗木质素用 1,2-二氯乙烷和乙醇(2∶1，*v*/*v*)溶解，回流，抽滤除去不溶物，在减压下旋转蒸发滤液，将得到的固体物在 45 ℃真空干燥，得到褐色精制木质素粉末.

### 1.3 木质素的加氢反应

0.5000 g 精制木质素，15.0 mL 1,2-二氯乙烷和乙醇(2∶1，*v*/*v*)或 1% 的 NaOH 水溶液，加入到 100 毫升圆底烧瓶中，室温搅拌，加入 0.0250 g $NaBH_4$ 和 0.0250 g $I_2$，抽真空充 $N_2$ 3 次，将溶液转移至 100 mL 不锈钢高压反应釜中，充入 $N_2$ 置换 3 次后，用 $H_2$ 置换两次，再充入 4 MPa 的 $H_2$，在一定温度下反应一定时间；反应完成后，将反应液转移至 100 mL 圆底烧瓶中，加入 2 mL 2 mol/L HCL，有沉淀析出，抽滤后，向抽滤后得到的固体物中加入 10.0 mL 乙醚，在室温下搅拌 1 h，抽滤，将得到的固体物加入 10.0 mL 蒸馏水中，在室温下搅拌 1 h，抽滤后，将固体 45 ℃真空干燥，得到产物.

## 2 结果与讨论

### 2.1 以苯乙酮为木质素模型化合物加氢反应研究

Haenel[12] 等首次报道，$NaBH_4/I_2$ 是生煤在 350 ℃加氢还原的均相催化剂，$NaBH_4$ 和 $I_2$ 原位反应生成硼烷，在高于 200 ℃，硼烷是烯烃和聚环状芳烃加氢的均相催化剂[13]. 以苯乙酮为木质素的模型化合物，考察溶剂、催化剂组成对反应的影响，结果如表 1 所示. 从表 1 中看出，当以 $NaBH_4/I_2$ 为催化剂，1,2-二氯乙烷和乙醇为溶剂时，得到了较高的转化率和产率，分别为 61.6% 和 32.0%；以 1% NaOH 水溶液作溶剂时，转化率和产率次之，分别为 44.4% 和 25.7%. 当使用 1% NaOH 水溶液和乙醇作混合溶剂时，薄层层析发现反应后副产物较多，反应较复杂，液相色谱结果发现转化率和产率都很低. 单独以 $NaBH_4$ 作催化剂，1,2-二氯乙烷和乙醇作溶剂时，苯乙酮的转化率仅为 32.5%. 这说明，加入 $I_2$ 后能够增加 $NaBH_4$ 的催化活性，以 1,2-二氯乙烷和乙醇为溶剂时，苯乙酮的转化率和产率较好.

**表 1 催化剂组成及溶剂对苯乙酮加氢反应的影响**

Table 1 The effect of catalyst and solvent on reaction of acetophenone hydrogenation

| Entry | Catalyst | Solvents | Conversion(%) | Yield(%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $NaBH_4/I_2$(1∶1,*w*/*w*) | 10 mL 1% NaOH aqueous solution and 5 mL ethanol | 29.4 | 12.0 |
| 2 | $NaBH_4/I_2$(1∶1,*w*/*w*) | 15 mL 1,2-dichloroethane and ethanol(2∶1,*v*/*v*) | 61.6 | 32.0 |
| 3 | $NaBH_4/I_2$(1∶1,*w*/*w*) | 15 mL 1% NaOH aqueous solution | 44.4 | 25.7 |
| 4 | $NaBH_4$ | 15 mL 1,2-dichloroethane and ethanol(2∶1,*v*/*v*) | 32.5 | 25.5 |

Reaction conditions: 0.5000 g acetophenone, 175 ℃, 15 h, 4 MPa $H_2$

### 2.2 测试结果分析

2.2.1 总羟基含量及元素分析　分别以 1,2-二氯乙烷和乙醇(2∶1，*v*/*v*)或 1% NaOH 水溶液作溶剂，以精制木质素为反应物，$NaBH_4/I_2$ 为催化剂，在 100 ℃进行木质素加氢还原反应研究. 产物总羟基含量及元素分析测试结果如表 2 所示. 元素分析结果表明，木质素经过 $NaBH_4/I_2$ 催化加氢还原裂解后，与反应前相比，碳和氢的相对含量都有所增加，氧的相对含量则降低了. 这说明精制木质素在催化剂 $NaBH_4/I_2$ 催化下，发生了加氢还原反应. 总羟基含量测试结果表明，以 1,2-二氯乙烷和乙醇作溶剂，加氢还原后，木质素中总羟基含量明显高于以 1% NaOH 水溶液作溶剂. 另外，在以苯乙酮为木质素的模型化合物进行加氢还原时，发现以 1,2-二氯乙烷和乙醇为溶剂，转化率较好. 因此，选择以 1,2-二氯乙烷和乙醇混合溶液作溶剂.

**表 2 元素分析及木质素中总羟基含量测试结果**

Table 2 Elemental analysis and the total hydroxyl content of lignin

| Entry | Samples | Catalyst | Solvents | Total hydroxyl (%) | Elemental analysis | | | H/C (mol/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | C(%) | H(%) | O(%) | |
| 1 | Lignin | | 1% NaOH aqueous solution | 6.28 | 63.7 | 6.2 | 26.9 | 1.17 |
| 2 | Products | $NaBH_4/I_2$ | 1,2-dichloroethane and ethanol | 9.99 | 67.0 | 7.2 | 23.0 | 1.29 |
| 3 | Products | $NaBH_4/I_2$ | 1% NaOH aqueous solution | 6.86 | 66.9 | 7.2 | 23.3 | 1.29 |

Reaction conditions: 0.5000 g lignin, 0.0250 g $NaBH_4$, 0.0250 g $I_2$, 10.0 mL solvent, 100 ℃, 20 h, 4 MPa $H_2$

2.2.2 红外光谱分析　　以 1,2-二氯乙烷和乙醇(2∶1, *v*/*v*)或 1% NaOH 水溶液作溶剂，经 $NaBH_4/I_2$ 催化加氢还原，反应前后木质素的红外光谱图如图 1 所示. FTIR($cm^{-1}$)：3 420(OH)，2 930、2 850(C-H，伸缩)，1 700(C = O)，1 600、1 510 (Ar)，1 460、1 420 (C-H，变形)，1 210 (C-O)，833 (Ar)，与文献[1]报道一致. 加氢还原后，以 1,2-二氯乙烷和乙醇(2∶1, *v*/*v*)作溶剂时，红外光谱图发生了变化，$-CH_2-$的吸收峰从 2 932 $cm^{-1}$ 向低波数移动，移动到 2 919 $cm^{-1}$ 处，C = O 的吸收峰从 1 704 $cm^{-1}$ 处向高波数移动，移动到了 1 717$cm^{-1}$，这说明催化加氢还原后，木质素分子结构发生了变化，木质素中的羰基被还原，同时，发生了 C – O 键的断裂，生成了小分子化合物；以 1% NaOH 水溶液作溶剂时，木质素加氢反应前后的红外光谱图基本相同，没有发生变化，这表明，$NaBH_4/I_2$ 在以 1% NaOH 水溶液中对木质没有催化作用.

2.2.3 分子量及分布分析　　对 $NaBH_4/I_2$ 催化加氢还原木质素，进行了凝胶渗透色谱分析，其分子量和分布见表 3. 为了增加木质素在四氢呋喃中的溶解性，对木质素进行了乙酰化处理[2]. 由表 3 可看出，精制木质素的数均分子量为 2 526，在不加催化剂，175 ℃的高温下，木质素的分子量没有发生较大的变化，数均分子量为 2 714. 当以 $NaBH_4/I_2$ 作催化剂，以 1% NaOH 水溶液作溶剂时，分子量变化不大. 这说明，在 NaOH 水溶液中，催化剂没有起到催化裂解的作用，这可能是在高温下，$NaBH_4$ 和水发生了反应，没有起到催化作用. 以 1,2-二氯乙烷和乙醇混合溶液作溶剂时，反应后木质素的分子量发生了较大的变化，数均分子量从 2 526 下降到了 1 300 以下(测试分子量时，使用的美国 waters 公司 GPCV 2000 型凝胶渗透色谱仪，分子量小于 1 300时，测试不出分子量). 由此可见，以 $NaBH_4/I_2$ 为催化剂，1,2-二氯乙烷和乙醇作溶剂时，木质素加氢后，发生了 C – O 或 C – C 键的断裂，生成了小分子的化合物，木质素分子量变小.

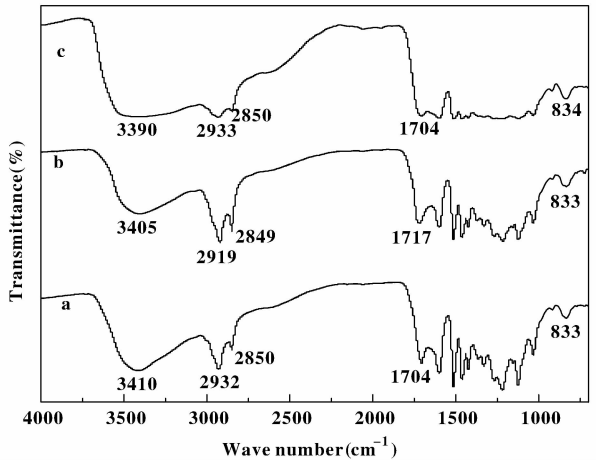


图 1 红外光谱图

Fig. 1 Spectra of FTIR

Reaction conditions: 0.5000 g lignin, 0.0250 g $NaBH_4$, 0.0250 g $I_2$, 10.0 mL solvent, 100 ℃, 20 h, 4 MPa $H_2$

a: lignin; b: products(1,2-dichloroethane and ethanol as solvents at reaction); c: products (1% NaOH aqueous solution as solvents at reaction)

**2.3 温度对木质素加氢反应的影响**

在以苯乙酮为木质素模型化合物加氢反应的基础上，以 1,2-二氯乙烷和乙醇(2∶1, *v*/*v*)作溶剂，$NaBH_4/I_2$ 为催化剂，不同反应温度下，木质素加氢反应后，总羟基含量变化如图 2 所示. 从图 2 中看出，总羟基含量随着温度的升高而增加，当温度达到 175 ℃时，总羟基含量最高，达到 9.99%，当温度为 200 ℃时，木质素中总羟基含量反而下降，这可能是当温度过高的时候，加氢还原后生成的小分子又发生缩合等副反应的缘故. 因此，木质素加氢还原的较佳温度为 175 ℃.

**表 3 木质素的分子质量和分散性**

Table 3 The molecular weight and dispersivity of lignin

| Entry | Samples | Reaction condition | $M_n$ | $M_w$ | $M_z$ | $M_w/M_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Lignin | – | 2 526 | 3 485 | 5 257 | 1.38 |
| 2 | Lignin | 175 ℃, 15 h, 4 MPa 1,2-dichloroethaneand ethanol as solvents | 2 714 | 3 899 | 5 868 | 1.44 |
| 3 | Products | 175 ℃, 15 h, 4 MPa, $NaBH_4/I_2$, 1% NaOH aqueous solution as solvents | 2 677 | 3 674 | 5 366 | 1.37 |
| 4 | Products | 175 ℃,15 h, 4 MPa $NaBH_4/I_2$, 1,2-dichloroethane and ethanol as solvents | <1 300 | <1 300 | – | – |

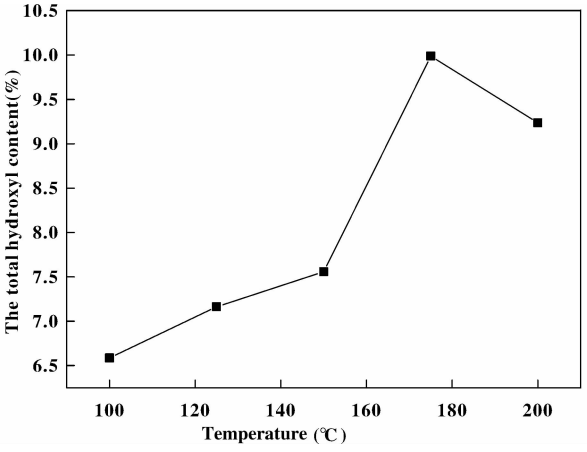


图 2 反应温度对产物总羟基含量的影响

Fig. 2 The effect of temperature on the total hydroxyl content

Reaction conditions: 0.5000 g lignin, 0.0250 g $NaBH_4$, 0.0250 g $I_2$, 20 h, 4 MPa $H_2$

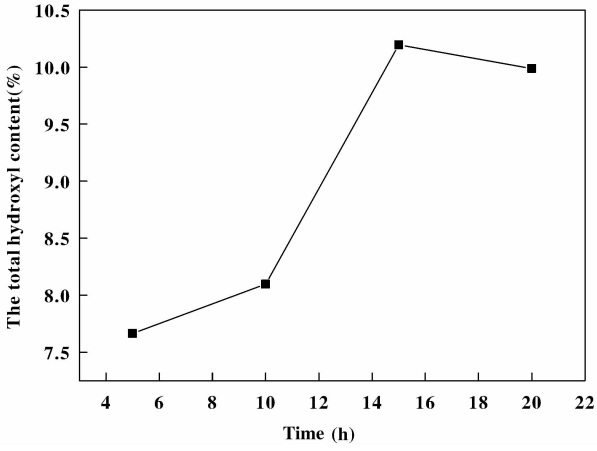


图 3 反应时间对产物总羟基含量的影响

Fig. 3 The effect of the reaction time on the total hydroxyl content

Reaction conditions: 0.5000 g lignin, 0.0250 g $NaBH_4$, 0.0250 g $I_2$, 175 ℃, 4 MPa $H_2$

### 2.4 时间对木质素加氢反应的影响

以 1,2-二氯乙烷和乙醇作溶剂, $NaBH_4/I_2$ 为催化剂, 不同反应时间, 木质素加氢反应后, 总羟基含量的变化如图 3 所示. 从图 3 中看出, 总羟基含量随着时间的延长而增加; 当反应时间为 15 h, 总羟基含量最高达到了 10.19%, 当反应时间超过 15 h, 总羟基含量稍有下降. 这可能是随着反应时间的增加, 木质素中的不饱和 C = O 双键基本被加氢, C – O 键的断裂不再发生. 由此推断, 反应进行 15 h 时, 反应已经基本完成. 在进行电位滴定时, 反应 15 h 后的木质素在乙醇中的溶解性很好, 几乎没有沉淀生成, 这也说明, 在加氢反应发生的同时, 发生了 C – C 及 C – O 键的断裂, 生成了小分子量的化合物. 因此, 较佳的反应时间是 15 h.

## 3 结 论

以苯乙酮为木质素的模型化合物, 对催化剂组成及溶剂进行了考察, 在此基础上, 选择以 $NaBH_4/I_2$ 为催化剂, 1,2-二氯乙烷和乙醇为溶剂, 对木质素进行加氢裂解反应. 反应后, 木质素中氢

元素相对含量增加，氧元素相对含量下降，总羟基含量增加，重均分子量和数均分子量均变小. 说明$NaBH_4/I_2$为催化剂对木质素进行加氢还原后，将木质素中羰基或醛基还原成羟基的同时，还发生了C－C或C－O键的断裂. 通过红外分析和凝胶渗透色谱分析，$NaBH_4/I_2$在以1% NaOH水溶液中，几乎对木质素没有加氢裂解的作用. 对反应条件进行了优化，得到了较佳的反应条件：$m$（$NaBH_4$）∶$m$（$I_2$）=1∶1，以1,2-二氯乙烷和乙醇为溶剂，氢气压力4 MPa，温度175 ℃，时间15 h. 在此条件下，反应后木质素的总羟基含量10.19%.

## 参考文献：


[1] Sahoo S, Seydibeyoglu M Ö, Mohanty A K, *et al.* Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications[J]. *Biomass Bioenergy*, 2011, **35**: 4 230－4 237

[2] Mátté Nagy, Kasi David, George J P, *et al.* Catalytic hydrogenolysis of ethanol organosolv lignin [J]. *Holzforschung*, 2009, **63**: 513－520

[3] Lin Lu(林　鹿), He Bei-hai(何北海), Sun Run-cang(孙润仓), *et al.* High-value chemicals from lignocellulosic biomass(木质生物质转化高附加值化学品)[J]. *Prog. in Chem.*(China)(化学进展), 2007, **19**: 1 206－1 216

[4] Zhou Ming-song, Qiu Xue-qing, Yang Dong-jie, *et al.* High-performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin[J]. *Fuel Processing Technol*, 2007, **88**: 375－382

[5] Tian Zhen(田　震), Qiu Xue-qing(邱学青), Ou-Yang Xin-ping(欧阳新平), *et al.* Studies on the technique of sulfonation of alkali lignin as a water reducing agent(碱木素磺化改性为水泥减水剂的工艺研究)[J]. *Paper Sci. Technol.*(China)(造纸科学与技术), 2001, **20**(1):27－30

[6] Dong Zhi-bao, Wang Lai-lai, Zhao Shui-xia. A potential compound for sand fixation synthesized from the effluent of pulp and paper mills[J]. *J. Arid Environ.*, 2008, **72**: 1 388－1 393

[7] Li Gai-yun(李改云), Sun Qi-ning(孙其宁), Qin Te-fu(秦特夫), *et al.* Effect of reduction by sodium borohydride on the structural characteristics of brown-rotted Lignin(硼氢化钠还原对褐腐木质素结构特征的影响)[J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*(China)(光谱学与光谱分析), 2010, **30**(7): 1 930－1 933

[8] Fang Gui-zhen(方桂珍), Li Li-ying(李丽英), Ren Shi-xue(任世学). Catalytic effect of Pd/C catalyst on deoxidizing of straw alkali lignin(钯/炭催化剂对碱木质素还原反应的催化作用)[J]. *Trans. China Pulp Paper*(中国造纸学报),2004, **19**(2): 129－133

[9] Ye Jie-wang(叶结旺), Fang Gui-zhen(方桂珍), Du Tian-chuan(杜添川). Hydrogenation of straw alkali lignin catalysed by Pd/C catalyst (Pd/C催化下麦草碱木质素与氢气的还原反应)[J]. *Trans. China Pulp Paper*(中国造纸学报), 2006, **21**(1): 73－76

[10] Ye Jie-wang(叶结旺), Fang Gui-zhen(方桂珍), Jin Chun-de(金春德). Synthesis of hydrogenated alkali lignin over Pd/C catalyst by microwave method (Pd/C催化微波法合成氢化碱木质素)[J]. *J. Beijing Fore. Univ.*(北京林业大学学报), 2010, **32**(2): 171－176

[11] Xia Yu-yu(夏玉宇). Chemistry laboratory manual(化学实验手册)[M]. 2nd Ed.(第2版), Beijing: *Chem. Ind. Press*,(北京：化学工业出版社), 2008, 694

[12] Haenel W M, Narangerel J, Richter U B, *et al.* The first liquefaction of high-rank bituminous coals by preceding hydrogenation with homogeneous borane or iodine catalysts[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**: 1 061－1 066

[13] Ramp F L, DeWitt E J, L. Trapasso E. Homogeneous hydrogenation catalyzed by boranes [J]. *J. Org. Chem.*, 1962, **27**: 4 368－4 372

# Hydrogenolysis of Lignin Catalyzed by $NaBH_4/I_2$

ZHAO Shui-xia, WANG Lai-lai[1)]

(*State Key laboratory for Oxo synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou* 730000, *China*)

**Abstract**: Lignin was obtained from wheat straw alkaline black liquor and refined by organic solvent. Hydrogenolysis of lignin was investigated in the presence of catalysts $NaBH_4/I_2$. The acetophenone was employed the model compound of lignin. The reaction conditions were optimized and the optimum conditions were as follow: $NaBH_4 : I_2$ = 1∶1 (mass ratio), T = 175 ℃, reaction time of 15 h, 1,2-dichloroethane and ethanol (2∶1, *v*/*v*) as solvent. Functional groups of lignin were characterized by chemical methods before and after reaction, such as element analysis and GPC and FTIR. The results of GPC showed that the molecular weight of lignin become smaller compared with lignin raw material. The contents of total hydroxyl of lignin were determined by automatic potentiometric titration. The contents of total hydroxyl of products were 10.19%.

**Key words**: $NaBH_4/I_2$ catalyst; alkali lignin; hydrogenolysis

## 欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版，由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生，以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件，本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价20.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号：54-69. E-mail 信箱：FZCH@licp.cas.cn 网址：www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址：甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码：730000；电话：(0931) 4968226；传真：(0931)8277088.