

工业针叶木硫酸盐木质素的电化学氧化降解研究



作者简介：许汀汀女士，在读硕士研究生；研究方向：植物资源化学工程与木质纤维基功能材料。

许汀汀 王守娟 孔凡功* 赵鑫 胡自豪 毕士林
(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室/
制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 山东济南, 250353)

摘要：以针叶木硫酸盐木质素(KL)为原料，以 Ti/RuO₂-IrO₂ 为阳极，不锈钢为阴极，在 KOH 碱性体系下，对 KL 进行电化学氧化降解，并对降解产物进行分类研究，通过正交实验探究了 KL 浓度、电流密度、反应温度、反应时间对各类产物产率的影响。结果表明，KL 在此体系下进行电化学氧化降解最优的工艺条件为：KL 浓度 40 g/L，电流密度 60 mA/cm²，反应温度 80℃，反应时间 3 h。在此条件下，各类小分子产物的产率分别为：芳香醛类产物 3.442 g/kg KL，芳香酸类产物 23.913 g/kg KL，苯及苯酚类产物 0.804 g/kg KL。

关键词：针叶木硫酸盐木质素；电化学；氧化降解；小分子产物

中图分类号：TS72 **文献标识码：**A **DOI:** 10.11980/j.issn.0254-508X.2019.06.004

Electrochemical Degradation of Industrial Softwood Kraft Lignin

XU Dingding WANG Shoujuan KONG Fangong* ZHAO Xin HU Zihao BI Shilin

(State Key Lab of Bio-based Materials and Green Papermaking /Key Lab of Pulp & Paper Science and Technology of Education Ministry of China, Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences), Ji'nan, Shandong Province, 250353)

(* E-mail: kfgwsj1566@163.com)

Abstract: In this study, softwood kraft lignin(KL) was degraded by electrochemical oxidation process under KOH homogeneous alkaline system, using Ti/RuO₂-IrO₂ and stainless steel as anode and cathode respectively. The degradation products were studied on different categories. The effects of KL concentration, current density, reaction temperature and reaction time on the yield of various products were investigated by orthogonal experiment. The optimum conditions for the electrochemical oxidation degradation of KL under this system were as follows: the concentration of the KL was 40 g/L, current density was 60 mA/cm², reaction temperature was 80℃, and reaction time was 3 h. Under these conditions, the yields per kg lignin of various small molecule products were 3.442 g of aromatic aldehyde products, 23.913 g of aromatic acid products, and 0.804 g of the benzene and phenolic products.

Key words: softwood kraft lignin; electrochemical catalysis; oxidative degradation; small molecule product

随着石化资源的日益枯竭，越来越多的科研工作者把目光聚焦到了可再生能源上。木质素作为仅次于纤维素的第二大可再生生物质资源，其高值化应用得到了广泛的关注。目前在造纸工业中，木质素主要作为废弃物存在于制浆黑液中，在我国每年产生的 2 亿 t 黑液中，约含 2000 万 t 碱木质素^[1]。以造纸黑液为化工原料制备精细化学品，能够“变废为宝”实现木质素的资源化高效利用。

提高木质素的应用价值主要有两种方法：一种是对木质素分子中的活性官能团进行化学改性修饰，经过磺化、胺化、烷基化、环氧化、接枝共聚等，使木

质素具有一定功能高分子材料的特性^[2]，如木质素经过改性后可以用作固沙剂^[3]，木质素可以作为沥青中的改性剂、抗氧化剂、乳化剂^[4]，木质素可以用于制备木质素基吸附材料^[5]；另一种是将木质素高聚物降解成多官能团的小分子单体，用作其他工业生产平台化合物^[6]。

收稿日期：2019-03-04(修改稿)

基金项目：国家自然科学基金(No. 31570566, 31500489, 31600472)；山东省自然科学基金(ZR2017LEM009, ZR2018BEM026)；国家重点研发计划(No. 2017YFB0308000)。

* 通信作者：孔凡功，教授，博士生导师；研究方向：清洁制浆及木质纤维组分高值转化。

目前木质素的降解方法主要有快速热裂解、氧化降解、水热降解、光催化降解、生物降解^[7-8]、电催化降解等。与一般的氧化降解方法相比,电化学氧化技术具有条件温和,可控性强,不产生二次污染等优点,是一种环境友好型降解有机物的有效途径,因此赢得了不少人的青睐。Wang Y S 等人^[9]在三电极体系中,以均相碱溶液为介质,电催化降解杨木木质素,证明了电解过程中产生的氢氧自由基的氧化和氢原子的氢化作用促使了木质素的降解。Shao D 等人^[10]对 Ti/Sb-SnO₂ 和 Ti/PbO₂ 两种电极对木质素的降解效能进行了比较,并从选择性氧化和非选择性氧化的理论角度给出了解释。Hao X 等人^[11]利用 FeCN-PbO₂ 电极对木质素进行降解,并探究了电流密度、木质素初始浓度、初始 pH 值、反应温度对木质素降解效率的影响。Tolba R 等人^[12]制备了 4 种 IrO₂ 电极进行木质素的催化降解,并比较了 4 种电极的降解效率,用紫外光谱检测不同时间下的木质素浓度,推导出木质素电化学氧化降解的动力学模型。

之前的研究主要是以木质素磺酸盐或者木质素模型物为研究对象,也有用工业碱木质素的,木质素大都来源于阔叶木或草类原料,鲜有关于工业制针叶木硫酸盐木质素电化学降解的报道。而且大多数的研究都是对降解产物进行了定性判断,关于降解出来的小分子产率方面的报道很少。本研究以工业针叶木硫酸盐木质素(KL)为原料,以 Ti/RuO₂-IrO₂ 为阳极,不锈钢为阴极,在 KOH 碱性体系下,对其进行电化学氧化降解,并对降解产物进行分类研究,探究了 KL 浓度、电流密度、反应温度、反应时间对于各类产物产率的影响主次顺序,通过正交实验得出 KL 在此体系下最优的电化学氧化降解工艺条件。

1 实验

1.1 原料与试剂

针叶木硫酸盐木质素(KL),取自加拿大安大略省某中试车间;氢氧化钾(分析纯,天津大茂化学试剂有限公司);乙酸乙酯(色谱纯,天津科密欧化学试剂有限公司);对氯苯酚(色谱纯, Sigma-Aldrich 公司);Ti/RuO₂-IrO₂(有效面积 2 cm×2 cm,宝鸡一辰钛电极制造有限公司)。其中, KL 的化学组分及各元素含量分别见表 1 与表 2。

表 1 KL 的化学组分 %

水分	灰分	糖类	酸不溶木质素	酸溶木质素
3.17	0.36	1.62	94.55	0.30

表 2 KL 元素分析 %

C	H	O	N	S
65.32	5.34	28.12	0.21	1.01

1.2 实验方案

设计正交实验,探究不同电解条件对 KL 降解效果的影响。在前人研究的基础上^[13-14],设定 4 个影响因素:KL 浓度、电流密度、反应温度、反应时间,每个因素设定 4 个水平,正交实验方案如表 3 所示。

表 3 正交实验方案

水平	因素			
	(A) KL 浓度 /g·L ⁻¹	(B) 电流密度 /mA·cm ⁻²	(C) 反应温度 /°C	(D) 反应时间 /h
1	40	30	20	1
2	60	40	40	2
3	80	50	60	3
4	100	60	80	4

1.3 实验方法

1.3.1 KL 的电化学氧化降解

称取一定量的 KL 和电解质(氢氧化钾),将其放入电解槽中,加入一定量的去离子水,使氢氧化钾溶液的浓度为 0.5 mol/L,得到 KL 碱溶液。将电解槽置于恒温加热磁力搅拌器中,搅拌加热,待其到达指定温度后,插入电极,通电反应,其中阳极为 Ti/RuO₂-IrO₂,阴极为不锈钢(两电极间距为 2 cm,电极的有效面积为 2 cm×2 cm),并使用直流稳压电源对其进行供电,在恒定电流的条件下,对 KL 进行电催化氧化降解,考察不同 KL 浓度、电流密度、反应温度、反应时间对降解效果的影响。

1.3.2 降解产物的分离纯化

反应结束后,关闭电源,待溶液冷却到室温,对降解产物进行分离纯化。向降解液中加入盐酸,调节降解液 pH 值到 2~3,使未反应的木质素沉淀出来,然后对其进行离心,分别收集残渣和滤液。将残渣用蒸馏水洗涤,并置于烘箱中在 60°C 下干燥,收集留存用于后续的检测。

滤液为 KL 的降解产物,因其种类复杂多样,在分析检测前需对其进行分离纯化,对此,笔者采用萃取的方法。在前人经验的基础上,选取乙酸乙酯作为萃取剂^[15]。向滤液中加入相对于滤液 2 倍体积的乙酸乙酯,萃取一定时间后,收集提取液,重复萃取几次,直至有机相无色。然后通过旋转蒸发器(RE-2000A,上海亚荣生化仪器厂)对提取液进行浓缩,并收集备用。

1.3.3 降解产物的分析检测

1.3.3.1 气质联用(GC-MS)分析

KL 降解产物的定性定量分析采用美国 Agilent 公司 7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS) 来进行。

气相色谱(GC)条件: 色谱柱为 HP-5ms (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为高纯氦, 柱流量 1 mL/min, 进样口温度 250℃, 进样量 1 μL。升温程序为: 50℃ 保持 2 min, 以 10℃/min 的速率升到 180℃, 保持 1 min, 最后以 15℃/min 的速率升到 280℃, 保持 1 min。分流比为 9:1。质谱仪(MS) 条件: 离子源温度 200℃, 电离方式 EI, 电子轰击能 70 eV, 扫描离子范围: 35 ~ 500 m/z。将检测到的结果与美国国家标准与技术研究院(NIST) 数据库进行比对, 对降解产物进行定性分析, 每种物质的相对含量通过总离子色谱图中对应物质的峰面积得到。并以对氯苯酚为内标物, 对降解产物进行定量分析。

1.3.3.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

用德国 Bruker 公司 VERTEX70 傅里叶变换红外光谱仪测定 KL 残渣的光谱吸收, 并与电化学降解前 KL 做对比, 分析 KL 降解前后官能团的变化。取电化学降解前 KL 或低温干燥后的 KL 残渣, 按质量比 100:1(溴化钾:木质素)的比例加入溴化钾粉末, 在研钵中混合充分研磨后在压片机中压片, 放入检测器中检测, 波数扫描范围 400 ~ 4000 cm⁻¹。

1.3.3.3 凝胶渗透色谱(GPC)分析

在测定相对分子质量之前, 需要对 KL 试样进行乙酰化处理^[16]。具体过程为: 称取 300 mg KL 样品于 500 mL 锥形瓶中, 加入 15 mL 吡啶-醋酸酐混合溶液(吡啶与醋酸酐体积比为 1:2)。通入氮气驱赶出瓶中的空气后, 迅速盖紧瓶塞, 室温下置于暗处 72 h, 其间经常摇动锥形瓶以利于反应均匀。然后将瓶中溶液慢慢滴入搅拌着的 200 mL 乙醚中, 即沉淀出乙酰化的 KL 样品。再用乙醚洗涤 KL 样品数次, 直至没有吡啶气味。置于放有 P₂O₅ 的真空干燥箱中, 40℃ 下干燥后备用。

利用日本岛津公司的 LC-20A 凝胶渗透色谱仪对 KL 试样进行 GPC 测试, 溶剂和流动相均为四氢呋喃, 标样为聚苯乙烯。检测器为 RID-10A, 流速为 1 mL/min, 进样量为 25 μL。

2 结果与讨论

2.1 小分子产物分析

经过电化学氧化作用后, KL 会发生部分降解,

形成小分子产物溶解于降解液中, 对其进行分离纯化, 然后用气质联用仪进行表征与分析。降解产物的总离子流图如图 1 所示, 谱峰与产物相对应的信息见表 4, 因降解产物种类复杂, 所以采用归类的方法对其进行研究。

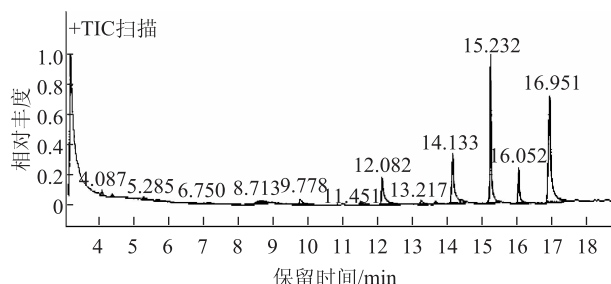


图 1 KL 电化学氧化降解产物总离子流图

由表 4 可知, 经过电化学氧化后, KL 的降解产物主要有芳香酮、芳香酸、香草醛、苯及苯酚类, 这些产物的相对分子质量都在 100 ~ 200 之间, 属于单酚类小分子化合物。这些小分子化合物有广阔的应用前景, 可作为合成香料的替代物, 也可作为有机化学合成的中间体, 或者通过加氢脱氧制备液体燃料, 亦或用作其他工业生产的原料^[17]。

确定完 KL 降解产物的种类后, 采用 GC-MS 加内标的方式^[7,18], 对降解产物进行定量分析, 内标物选用与降解产物性能相近但又能有效区分的对氯苯酚, 测定、计算各类降解产物的产率。正交实验的实验条件和测试结果如表 5 所示。产物的产率计算如公式(1)所示。

$$Y(\text{g/kg}) = \frac{\text{目标物的质量}}{\text{KL 用量}} \quad (1)$$

表 4 谱峰与产物对照表

峰号	物质	保留时间 /min	分子式	相对分子质量	类别
1	羟基特戊酸	4.087	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	—
2	对二甲苯	5.285	C ₈ H ₁₀	106	苯及苯酚
3	邻甲乙苯	6.750	C ₉ H ₁₂	120	苯及苯酚
4	二氢丁香酚	8.713	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166	苯及苯酚
5	4-羟基-2-甲基苯乙酮	9.778	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	芳香酮
6	香草醛	11.451	C ₈ H ₈ O ₃	152	芳香醛
7	乙酰香草酮	12.082	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	芳香酮
8	高香草酸	13.217	C ₉ H ₁₀ O ₄	182	芳香酸
9	香草酸	14.133	C ₈ H ₈ O ₄	168	芳香酸
10	2,4-二羟基-6-甲基苯甲醛	15.232	C ₈ H ₈ O ₃	152	芳香醛
11	乙酰丁香酮	16.052	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196	芳香酮
12	苯甲酸	16.951	C ₇ H ₆ O ₂	122	芳香酸

表5 木质素电化学降解正交实验结果

实验 编号	KL 浓度 /g·L ⁻¹	电流密度 /mA·cm ⁻²	反应温度 /℃	反应时间 /h	芳香酮产率 /g·kg ⁻¹	芳香酸产率 /g·kg ⁻¹	芳香醛产率 /g·kg ⁻¹	苯及苯酚产率 /g·kg ⁻¹
1	40	30	20	1	—	1.160	—	—
2	40	40	40	2	0.190	14.080	—	—
3	40	50	60	3	5.150	67.050	—	—
4	40	60	80	4	17.030	142.740	65.390	4.390
5	60	30	40	3	1.413	41.993	—	—
6	60	40	20	4	1.193	2.860	—	0.920
7	60	50	80	1	7.387	22.087	6.280	—
8	60	60	60	2	4.947	11.200	0.953	0.120
9	80	30	60	4	4.200	13.265	3.050	0.095
10	80	40	80	3	32.255	173.395	47.505	—
11	80	50	20	2	0.520	1.415	—	0.199
12	80	60	40	1	0.965	10.370	0.640	0.625
13	100	30	80	2	2.648	—	—	0.872
14	100	40	60	1	0.104	0.672	—	0.044
15	100	50	40	4	3.172	56.084	10.492	0.112
16	100	60	20	3	1.656	14.036	2.604	0.632

注 4 种小分子产物的产率以 1 kg KL 计, 下同。

由表 5 可知, 在设计正交实验中, 芳香酮、芳香酸产物比较稳定, 基本都能检测得到。芳香酮物质的产率最高为 32.255 g/kg; 芳香酸则为产率最大的一类小分子物质, 其产率远远高于同组内的其他 3 类物质, 最高可达 173.395 g/kg; 芳香醛为不稳定的产物, 产率最高为 65.390 g/kg, 最低为 0.640 g/kg, 有时甚至检测不到。这可能是因为在 KL 电化学催化氧化的过程中, 生成的芳香醛发生了进一步的氧化, 从而转变成了芳香酸或者其他的物质。苯及苯酚产物在 4 类小分子物质中的产率最低, 大都在 1 g/kg 以下。

根据表 5 中各降解产物的产率, 计算各实验条件指标的产率平均值 k_i 和极差 R 。根据 k_i 可确定各因素的优水平, 进而选出优组合, 初选优化工艺条件。 R 值越大, 表示该因素的水平变化对实验指标的影响越大, 因素越重要, 因此由极差大小可知各指标下的因素主次顺序。各因素的优水平及主次顺序见表 6。由表 6 可知, 各因素对不同实验指标的影响顺序不同。对于芳香酮和芳香酸产率来说, 均有 $C > D > A > B$, 即反应温度的影响最大, 为主要因素, 其次是反应时间和 KL 浓度, 而电流密度则为不重要因素。对于芳香醛来说, 各因素的主次顺序为 $C > D > B > A$, 即反应温度影响最大, 其次是反应时间和电流密

度, KL 浓度对其影响最小。对于苯及苯酚的产率, 各因素主次顺序为 $B > C > D > A$, 即电流密度为主要因素, 反应温度和反应时间次之, KL 浓度为不重要因素。

为了直观看出各因素在选取水平变化时对降解产物产率波动的规律性, 以各因素的不同水平为横坐标, 以特定产物产率为纵坐标, 做出效应曲线图, 如图 2 所示。从图 2 中可以看出各因素最优情况。对于芳香酮来说, 最优的水平组合为 $A_3B_2C_4D_3$; 对芳香酸来说, 最优水平组合为 $A_1B_2C_4D_3$; 对芳香醛、苯及苯酚来说, 最优水平组合均为 $A_1B_4C_4D_4$ 。

根据因素的影响主次, 综合考虑确定最佳工艺条件。KL 浓度(A)对芳香酮、芳香酸的影响大小排第三位, 对芳香醛、苯及苯酚的影响排第四位, 因此 A 可取 A_1 或 A_3 , 但取 A_3 时, 芳香酮的产率比取 A_1 时增加了 69.95%, 而芳香酸、芳香醛、苯及苯酚的产率分别下降了 11.82%、21.71%、79.03%, 因此从总产率上来看, A 因素应该取 A_1 。同理可得出较优组合为 $A_1B_4C_4D_3$ 。通过各因素对降解产物产率指标影响的综合分析, 得出较优的实验方案为: KL 浓度 40 g/L, 电流密度 60 mA/cm², 反应温度 80℃, 反应时间 3 h。

表 6 正交实验数据分析

芳香酮产率/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					芳香酸产率/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$				
因素	A	B	C	D	A	B	C	D	
k_1	5.593	2.065	0.842	2.114	56.258	14.104	4.868	8.572	
k_2	3.735	8.436	1.435	2.076	19.535	47.752	30.632	6.674	
k_3	9.485	4.057	3.600	10.119	49.611	36.659	23.047	74.118	
k_4	1.895	6.149	14.830	6.399	17.698	44.587	84.555	53.737	
R	7.590	6.371	13.988	8.043	38.560	33.648	79.687	67.444	
优水平	A_3	B_2	C_4	D_3	A_1	B_2	C_4	D_3	
因素主次	$C > D > A > B$				$C > D > A > B$				
芳香醛产率/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					苯及苯酚产率/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$				
因素	A	B	C	D	A	B	C	D	
k_1	16.348	0.762	0.651	1.730	1.097	0.242	0.438	0.167	
k_2	1.808	11.876	2.783	0.238	0.260	0.241	0.184	0.298	
k_3	12.799	4.193	1.001	12.527	0.230	0.078	0.065	0.158	
k_4	3.274	17.397	29.794	19.733	0.415	1.442	1.315	1.379	
R	14.540	16.635	29.143	19.495	0.867	1.364	1.250	1.221	
优水平	A_1	B_4	C_4	D_4	A_1	B_4	C_4	D_4	
因素主次	$C > D > B > A$				$B > C > D > A$				

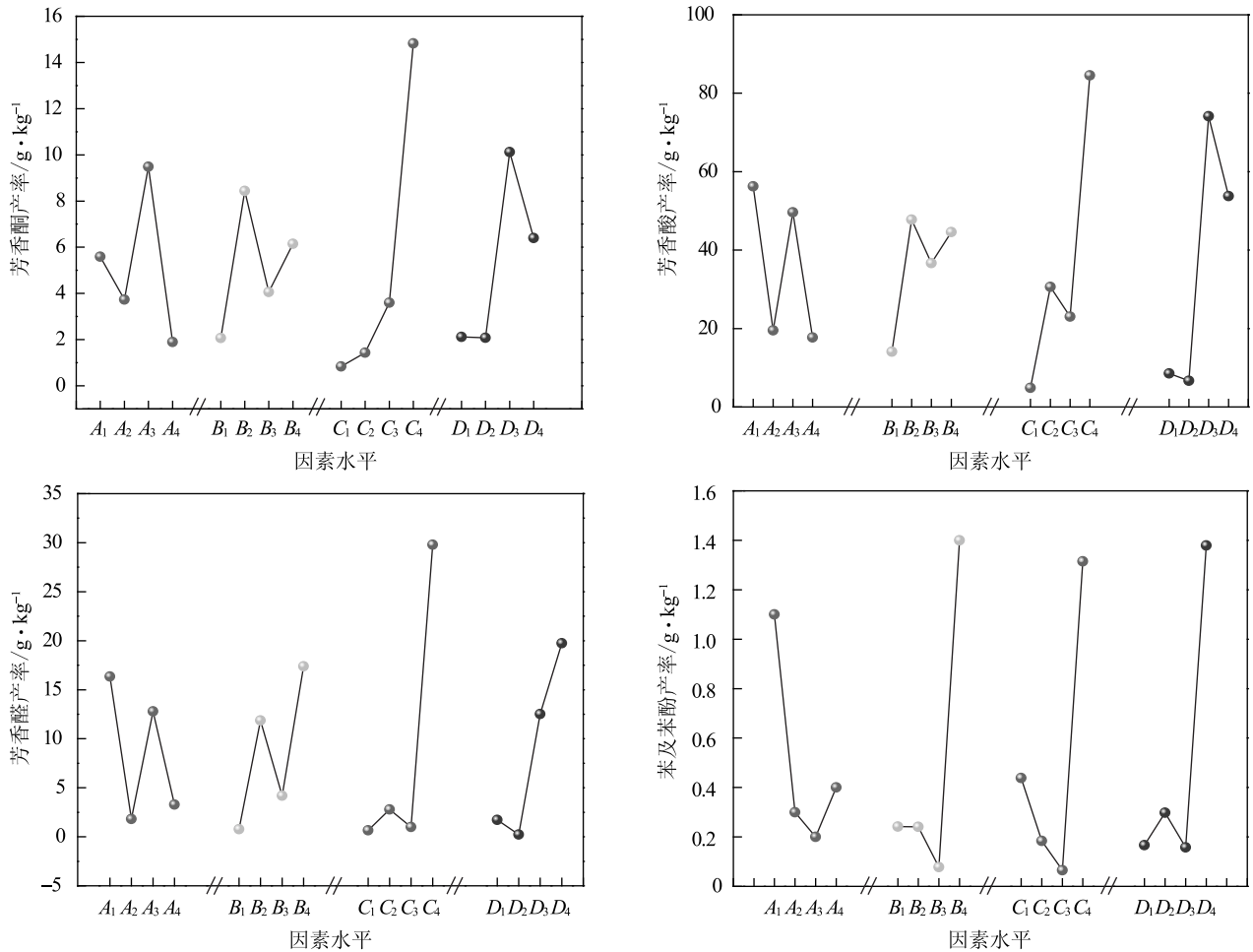


图 2 各类产物产率的效应曲线图

2.2 再现性实验

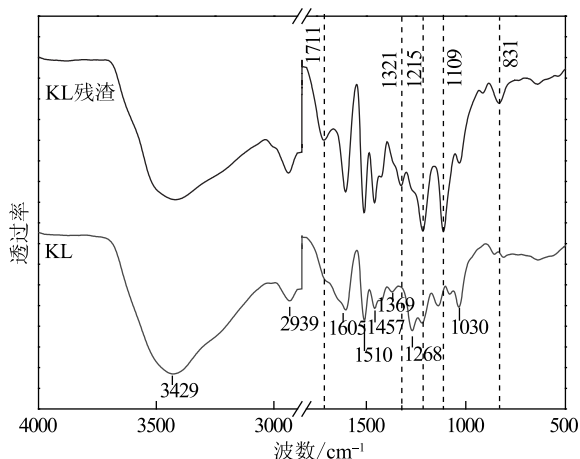
以上分析了各影响因素对 KL 电化学氧化降解产物产率的影响,在上述较优的工艺参数下做再现性实验,以检验 KL 电化学氧化降解工艺的稳定性。在较优条件下的实验数据如表 7 所示。由表 7 可知,在较优的条件下,芳香醛类产物的产率为 34.421 g/kg,芳香酸类产物的产率为 239.128 g/kg,苯及苯酚类产物的产率为 8.040 g/kg,至于芳香酮类产物的产率则可忽略不计。造成这一现象的原因可能是在 KL 降解的过程中,由于条件的改变,芳香酮类物质可能会发生某些化学键的断裂,进一步被氧化转变成了芳香酸类物质,这也是芳香酸类产物产率大幅度提高的原因。

表 7 再现性实验结果

产物	香草醛	2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸	香草酸	苯甲酸	对甲氧酚
产率/g·kg ⁻¹	20.653	13.768	33.690	205.438	8.040

2.3 KL 残渣的 FT-IR 分析

KL 电化学氧化降解前后的 FT-IR 谱图如图 3 所示,表 8 是对 FT-IR 谱图的分析。通过比较 KL 与 KL 残渣红外吸收峰的变化情况,可以推测出 KL 在电化学氧化降解过程中结构的变化情况。由图 3 和表 8 可知,与 KL 相比,KL 残渣在 1711 cm⁻¹、1321 cm⁻¹ 处多出了两个吸收峰,这表明 KL 发生了降解,并产生了新的 C=O、—OH 官能团^[17]; KL 残渣在 1215 cm⁻¹ 处的吸收振动峰的强度大幅度升高,这说明在 KL 降解过程中又产生了大量的 C—O 化学结构连接; 1109 cm⁻¹、831 cm⁻¹ 处吸收振动峰的强度也增加了不少,这大概是由 KL 的一些结构片段发生了断裂, KL 小分子单酚类物质增多所引起的。



注 降解反应在较优条件下进行。

图 3 KL 电化学降解前后的 FT-IR 谱图

表 8 KL 的 FT-IR 谱图分析

波数/cm ⁻¹	吸收峰的归属
3429	羟基中 O—H 伸缩振动
2939	甲基和亚甲基中的 C—H 伸缩振动
1711	非共轭 C=O 伸缩振动
1605, 1510	苯环骨架振动
1457	—CH ₂ —中的 C—H 变形振动
1369	苯环中—OH 变形振动
1321	—OH 变形振动
1268	愈创木基中 C—O 伸缩振动
1215	苯环中 C—OH 伸缩振动
1109	愈创木基的 C—H 伸缩振动
1030	愈创木基的 C—H 伸缩振动、伯醇 C—O 振动
831	苯环中 C—H 变形振动

综上所述, KL 经电化学氧化降解后产生了芳香酮类、芳香醛类物质,这些物质经过进一步氧化成为芳香酸类,这与 GC-MS 的测试结果相吻合。

2.4 KL 残渣的 GPC 分析

KL 电化学氧化降解前后的相对分子质量变化如表 9 所示。从表 9 中可以看出, KL 电化学氧化降解后,相对分子质量有的增加有的减少,说明电化学氧化过程中,不仅有 KL 大分子的降解作用发生,而且还存在着降解的小分子片段进一步发生聚合的现象,降解作用与聚合作用是相互竞争,同时存在的。这与木质素磺酸盐的电化学氧化降解过程具有一定的相似性^[19]。

表 9 KL 电化学氧化降解前后的相对分子质量

样品	M_w	M_n	$M_w:M_n$
KL	6.1961×10^3	3.7094×10^3	1.6704
1	6.1451×10^3	3.3863×10^3	1.7135
4	7.8894×10^3	4.5326×10^3	1.7406
5	4.3503×10^3	2.9800×10^3	1.4599
10	7.5897×10^3	4.0413×10^3	1.8780
13	7.5714×10^3	4.3229×10^3	1.7514

注 1、4、5、10、13 同表 4 中实验编号。

3 结论

本研究以针叶木硫酸盐木质素(KL)为原料, Ti/RuO₂-IrO₂ 为阳极, 不锈钢为阴极, 在 KOH 碱性体系下, 对 KL 进行电化学氧化降解, 并通过正交实验探究了 KL 浓度、电流密度、反应温度、反应时间对各类产物产率的影响。

3.1 KL 电化学氧化降解的工艺中, 各类降解产物产率影响因素的主次顺序如下: 对于芳香酮类产物来说,

各因素主次顺序为: 反应温度 > 反应时间 > KL 浓度 > 电流密度; 对于芳香酸类产物而言, 各因素的主次顺序与芳香酸类产物相同, 即反应温度 > 反应时间 > KL 浓度 > 电流密度; 对于芳香醛类物质来说, 各因素主次顺序为: 反应温度 > 反应时间 > 电流密度 > KL 浓度; 至于苯及苯酚类产物, 各影响因素的主次顺序为: 电流密度 > 反应温度 > 反应时间 > KL 浓度。

3.2 在本实验的研究体系下, KL 电化学氧化降解最优的工艺条件为: KL 浓度 40 g/L, 电流密度 60 mA/cm², 反应温度 80℃, 反应时间 3 h。在最优条件下, 各类产物的产率(以 1 kg KL 计)分别为: 芳香醛类 34.421 g/kg, 芳香酸类 239.128 g/kg, 苯及苯酚类 8.040 g/kg, 芳香酮类可忽略不计。

参 考 文 献

[1] Yu Xianchun, Sun Delin, Ji Xiaoqin. Preparation and Performance of Black Liquor Lignin Basic Activated Woodceramics Doped Ni [J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(12): 1289.
余先纯, 孙德林, 计晓琴. Ni 掺杂黑液木质素基活化木材陶瓷的制备与性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(12): 1289.

[2] Zhou Jian, Zeng Rong, Luo Xuegang. Research Progress on Chemical Modification of Lignin [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2006, 14(3): 59.
周 建, 曾 荣, 罗学刚. 木质素化学改性的研究现状[J]. 纤维素科学与技术, 2006, 14(3): 59.

[3] YE Dezhan, JIANG Xiancai, XIA Chao, et al. Research Progress on Lignin Sand Fixing Agent for Pulping Waste Liquid [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2011, 26(4): 58.
叶德展, 江献财, 夏 超, 等. 制浆废液木质素类固沙剂研究进展[J]. 中国造纸学报, 2011, 26(4): 58.

[4] WU Wenjuan, YI Yonggang, WANG Chen, et al. Advances in the Application of Lignin in Asphalt [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2017, 32(4): 60.
吴文娟, 宜勇钢, 王 琛, 等. 木质素在沥青中的应用研究进展 [J]. 中国造纸学报, 2017, 32(4): 60.

[5] FAN Juan, ZHAN Huaiyu, LIU Minghua. Research Progress of Lignin-based Adsorbent Materials [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2004, 19(2): 181.
范 娟, 詹怀宇, 刘明华. 木质素基吸附材料的研究进展 [J]. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 181.

[6] Zhang Haifeng, Yang Junyan, Wu Jianxin, et al. Research Progress of Lignin Oxidative Degradation [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2016, 36(6): 1266.
张海峰, 杨军艳, 吴建新, 等. 木质素氧化降解研究进展 [J]. 有机化学, 2016, 36(6): 1266.

[7] Ren X Y, Cai H Z, Chang J M, et al. TG - FTIR Study on the Pyrolysis Properties of Lignin from Different Kinds of Woody Biomass [J]. Paper and Biomaterials, 2018, 3(2): 1.

[8] YOU Jixue, WANG Yuxiu, TONG Guolin, et al. Comparison Between Laccase/Xylanase System From White Rot Fungus and Composite Laccase/Xylanase in Delignification Ability [J]. China Pulp & Pa-

per, 2009, 28(3): 1.
尤纪雪, 王玉秀, 童国林, 等. 两种漆酶/木聚糖酶体系降解木质素能力的比较 [J]. 中国造纸, 2009, 28(3): 1.

[9] Wang Y S, Yang F, Liu Z H, et al. Electrocatalytic degradation of aspen lignin over Pb/PbO₂ electrode in alkali solution [J]. Catalysis Communications, 2015, 67: 49.

[10] Shao D, Liang J, Cui X, et al. Electrochemical oxidation of lignin by two typical electrodes: Ti/SbSnO₂ and Ti/PbO₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 288.

[11] Hao X, Quan S Y, Dan S, et al. Fabrication and characterization of PbO₂ electrode modified with [Fe(CN)₆]³⁻ and its application on electrochemical degradation of alkali lignin [J]. J. Hazard Mater, 2015, 286: 509.

[12] Tolba R, Tian M, Wen J, et al. Electrochemical oxidation of lignin at IrO₂-based oxide electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 649(1/2): 9.

[13] Zhang Yiming. Degradation of lignin to BHT by electrochemical catalysis on Pb/PbO₂ anode in alkaline solution [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2013.
张一鸣. 碱性均相体系中 Pb/PbO₂ 电极电催化降解木质素制备 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2013.

[14] Peng Ying. Electrocatalytic degradation of alkali lignin to refine chemicals on the Ti/SnO₂-Sb₂O₃/α-PbO₂/β-PbO₂ anode [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2014.
彭 莹. Ti/SnO₂-Sb₂O₃/α-PbO₂/β-PbO₂ 电极电催化降解碱木质素的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2014.

[15] Wang Yongsheng. Preparation of 4-Methylanisole by Electrocatalytic Degradation of Aspen Lignin In Alkali Solution With Three-Dimensional Electrode Reactor [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.
汪永生. 在三维电极反应器中电催化降解杨木木质素碱溶液制备对甲基苯甲醚的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2015.

[16] Chen Fangeng. Determination of lignin molecular weight and its distribution by gel chromatography [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 1999, 7(3): 47.
湛凡更. 凝胶色谱法测定木质素分子量及其分布 [J]. 纤维素科学与技术, 1999, 7(3): 47.

[17] Tan Youdan. Production of monophenolic compounds by oxidative degradation of alkaline lignin [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
谭友丹. 碱木质素氧化降解制备单酚类化合物的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

[18] Lyu G, Yoo C G, Pan X. Alkaline oxidative cracking for effective depolymerization of biorefining lignin to mono-aromatic compounds and organic acids with molecular oxygen [J]. Biomass and Bioenergy, 2018, 108: 7.

[19] Tu Bin, Lu Zhuomin, Chen Fangeng. Electrochemical degradation of sodium liginosulfonate [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2002, 22: 21.
涂 宾, 卢卓敏, 湛凡更. 木质素磺酸钠电化学降解的研究 [J]. 林产化学与工业, 2002, 22: 21. [CPP]

(责任编辑: 黄 举)