

文章编号: 1001-3555(2014)06-0574-07

酚类衍生物催化加氢合成酮和醇的研究进展

张勤生, 李海峰, 王来来

(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)

关键词: 木质素; 模型化合物; 多相和均相催化剂; 加氢反应

中图分类号: O643.32 文献标志码: A

酚类衍生物是生物质木质素的模型化合物,也是煤焦油中的重要馏分和废水中的有害物质,通过酚类衍生物催化加氢可以制备环己酮和环己醇,产物环己酮和环己醇(KA油)是合成纤维尼龙6及尼龙66的单体己内酰胺和己二酸的重要原料,同时也是医药、染料等精细化学品的重要中间体^[1].因此,酚类衍生物催化加氢制备环己酮和环己醇具有重要的科学意义和应用前景^[2-3].目前,生物圈含木质素 3×10^{10} t左右,每年再生 2×10^{10} t.木质素也是造纸工业废液中的一种主要有机成分,制浆造纸工业每年要从植物中分离出大约 5×10^7 t左右的木

质素,但是超过95%的木质素仍以“黑液”直接排入河流或烧掉,只有很少一部分得到有效利用.木质素通过化学改性,不仅在合成功能高分子领域具有潜在应用前景,而且可以从唯一的含芳烃结构的天然生物质资源出发,通过加氢制备精细化工产品如醇和酚类衍生物,及通过热裂解制取生物油,同时可以解决造纸行业因污染严重所产生的可持续发展问题^[4].

木质素是一类天然芳香族高分子化合物,单体间以C—O—C、C=C和C=O键随机聚合的及其复杂的三维网状高分子,结构片段如图1所示,没

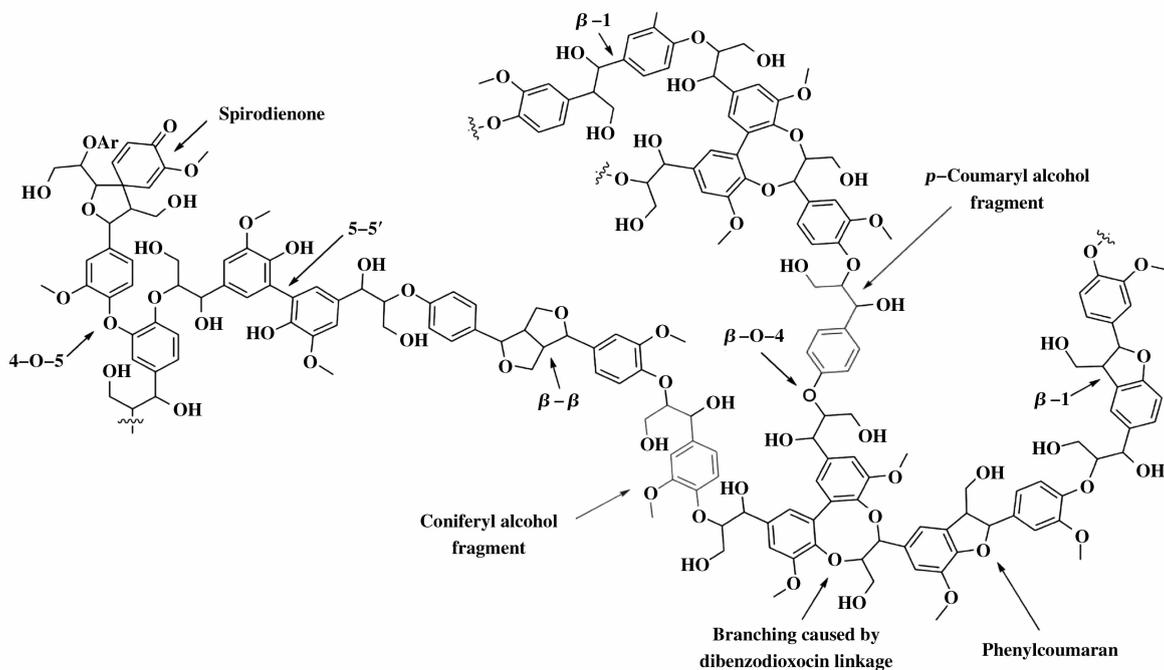


图1 木质素的结构片段

Fig.1 The structure fragments of lignin

收稿日期: 2014-05-13; 修回日期: 2014-06-11.

基金项目: 国家自然科学基金(21174115), 甘肃省青年基金(1308RJYA036).

作者简介: 张勤生(1983-), 男, 硕士.

* 通讯联系人, E-mail: wl@licp.cas.cn.

有严格的固定组成, 只能粗略的分类为阔叶木木质素、针叶木木质素和草类木质素, 在植物体内与纤维素、半纤维素等一起构成超分子体系. 在不同植物原料中, 木质素的结构不同, 即使同一原料不同部位, 木质素的结构也不相同. 故木质素在结构上具有庞大性和复杂性. 木质素在化学性质上具有不稳定性, 当受到化学试剂、酸度、温度变化影响时, 都会发生相应的化学变化^[5].

木质素结构单元间主要联接方式是 β -O-4和 α -O-4, 约占50%左右, 其他代表性键是 β -5、 β -1、5-5'等. 木质素结构中的羟基主要是酚羟基和醇羟基, 这些羟基既以游离的形式存在, 也以醚键的形式和其他烷基联接. 按照植物种类不同, 可分为针叶材、阔叶材和草本植物木质素3大类. 针叶材木质素主要由愈创木基丙烷单元构成, 阔叶材木质素主要由愈创木基丙烷单元和紫丁香基丙烷的结构构成, 草本植物木质素主要由愈创木基丙烷单元和紫丁香基丙烷单元及对羟基苯丙烷单元构成^[6], 这些单元的结构如图2所示. 在木质素中O/C和H/C摩尔比低于碳水化合物中的, 而木质素单体碳链长度介于柴油和汽油之间, 木质素可以通过热解, 或催化液化得到愈创木酚等酚类化合物, 酚类化合物可以通过加氢得到精细化工中间体环己醇和环己酮, 也可以深度加氢脱氧制备环己烷, 可极大提高木质素的利用率^[7-8]. 经过长时间的研究, 尽管木质素高值化利用已经取得了一定进展, 如木质素用作混凝土减水剂、沥青乳化剂、化学固沙剂^[9-10]、石油钻井液处理剂、稠油降黏剂、采油用表面活性剂、橡胶补强剂、树脂胶黏剂、土壤改良剂及农药缓释剂等^[11-25], 但仍然没有从根本上改变木质素的高值化利用现状.

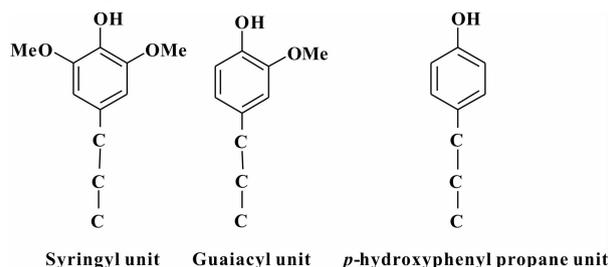


图2 木质素的结构单元

Fig. 2 The structural unit of lignin

催化加氢是在催化剂的作用下对含有C=C、C=O等重键的不饱和化合物与氢加成, 生成饱和

化合物的反应; 氢解是在催化剂的作用下使某些单键发生裂解, 形成小分子的化合物. 目前催化加氢已经广泛应用于石化行业, 而且催化加氢已经发展成生物质诸如木质素及其模型物转化为化工中间体的重要方法. 木质素结构复杂, 催化加氢会合成多种复杂产物, 包括酚、醇、酮、烷烃等化合物, 分离比较困难. 近年来, 木质素加氢研究大多集中在使用木质素单体的模型化合物来研究木质素加氢反应及其机理, 少数研究组则直接对木质素进行催化加氢, 模型化合物的加氢分为气相状态和液相状态的多相催化加氢^[26]以及均相催化加氢.

1 酚类衍生物的多相与均相催化加氢

1.1 酚类衍生物在气体状态下的多相催化加氢

传统加氢是底物在气体状态下进行、高温、负载Pd为催化剂. Keane等^[27]以Pd/SiO₂为催化剂, 150℃, 对苯酚进行加氢, 得到环己酮和环己醇, 加入金属Yb形成双金属催化剂(Pd/Yb-SiO₂), 能够提高苯酚转化率和环己酮的选择性; Crisafulli等^[28]对苯酚进行加氢反应研究, 160℃, 发现催化剂的活性和环己酮的选择性大小顺序Pd/La₂O₃>Pd/CeO₂>Pd/Al₂O₃, 加入金属Ca形成双金属催化剂(Pd-Ca/Al₂O₃), 明显提高了Pd/Al₂O₃的催化活性和环己酮的选择性; Vishwanathan等^[29]在高温230℃, 采用Pd/MgO和Pd/Al₂O₃对苯酚加氢, 发现Pd/Al₂O₃加氢产物只有环己酮, Pd/MgO产物为环己酮(90%)和环己醇(10%), 产物的选择性与载体的酸碱性和载体有利于环己酮的生成, MgO等碱性载体有利于环己醇的形成; Shin等^[30]以Pd/MgO为催化剂, 150℃, 环己酮的选择性能够达到95%, 升高温度, 苯酚的转化率和环己酮选择性都会降低, 环己醇选择性会升高; Lødeng等^[31]以Mo₂C/TiO₂和MoP/TiO₂为催化剂, 对苯酚进行加氢反应研究, 350℃, 2.5MPa, Mo₂C/TiO₂为催化剂, 发生的是碳氧键的断裂, 产物主要是苯, MoP/TiO₂表现出对苯环强烈的加氢现象, 产物为环己醇; 王铁军等^[32]以愈创木酚和苯酚为原料, 来尼镍(Raney Ni)为催化剂, 220℃, 愈创木酚和苯酚转化率分别为99%和90.5%, 醇的选择性都高达93%以上, 该方法最大优点是不需要外界提供氢源, 以CH₃OH为氢源对模型物进行加氢, 愈创木酚加氢的反应机理如图3; 在气相状态下进行的传统多相催化加氢、高温、负载Pd为

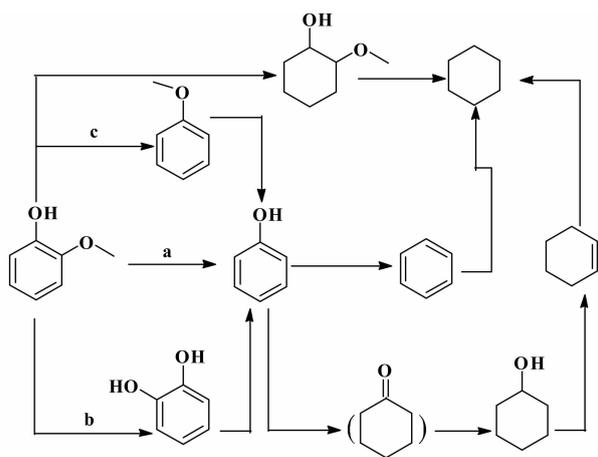


图3 愈创木酚加氢反应机理

Fig. 3 Main reaction mechanism of guaiacol in-situ hydrogenation

表1 苯酚及其它酚类模型物在甲醇和水中加氢的转化率和选择性

Table 1 Experimental results for the hydrogenation of phenol, *o*-cresol and *p*-*tert*-butylphenol over the Raney Ni catalyst in water and methanol, respectively

Entry	t/K	P/MPa	Time/h	Solvent	Substrate	X/%	Products [selectivity/%]		
1	343	2	2	H ₂ O	1a	100	2a	3a	4a
2	343	2	2	MeOH	1a	5.2	2a	3a	4a
3	340	0.1	16	H ₂ O	1a	100	2a	3a	4a
4	413	2	0.5	H ₂ O	1a	100	2a	3a	4a
5	413	2	5	MeOH	1a	9.5	2a	3a	4a
6	413	2	2.5	None	1a	100	2a	3a	4a
7	363	2	5	H ₂ O	1b	95.8	2b	3b	4b
8	363	2	6	MeOH	1b	6.8	2b	3b	4b
9	373	2	5	H ₂ O	1c	82.4	2c	3c	4c
10	373	2	6	MeOH	1c	5.1	2c	3c	4c

Reaction conditions: Raney Ni : phenol : water = 5 g : 20 g : 40 mL 1a: phenol, 1b: *o*-cresol, 1c: *p*-*tert*-butylphenol, 2(a-c): alcohol, 3(a-c): ketone, 4(a-c): other

酚的转化率达到 99%，邻甲基环己酮选择性 83%；Antonietti 等^[35]以 Pd@mpg-C₃N₄ 为催化剂，利用 mpg-C₃N₄ 载体高的含氮量（60%）和苯酚弱酸性，对苯酚和其它木质素模型物进行了加氢反应研究，室温下 0.1 MPa，水为溶剂，苯酚转化率和环己酮的选择性都能达到 96% 以上，机理研究表明：苯酚首先与 mpg-C₃N₄ 载体以非共平面的形式通过 O-H ··· N 结合，金属 Pd 活化氢气，接着对苯环进行逐

步加氢，形成烯醇式，烯醇很快转变为环己酮，具体的反应过程如图 4；Song 等^[36]以 Pd/

1.2 酚类衍生物在液体状态下的多相催化加氢

液相状态加氢在比较低的温度和压力下进行，节省成本与能源。Li 等^[33]利用来尼镍 (Raney Ni) 对苯酚及其它模型物进行加氢反应研究，67 °C，0.1 MPa，苯酚的转化率和环己醇的选择性能够达到 99%，底物为对叔丁基苯酚时，100 °C，2 MPa，转化率为 82.4%，该催化剂在水相中酚类的转化率和醇的选择性都优于甲醇中，该方法最大的优点是在较低温度和压力下对苯酚进行加氢，具体的转化率和选择性见表 1；Shirai 等^[34]在超临界 CO₂ 中，55 °C，H₂ 压力 9 MPa，Rh/C 为催化剂，邻甲基苯

步加氢，形成烯醇式，烯醇很快转变为环己酮，具体的反应过程如图 4；Song 等^[36]以 Pd/

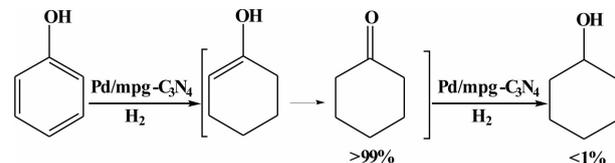


图4 苯酚的加氢反应机理

Fig. 4 Phenol Hydrogenation over Pd@mpg-C₃N₄

$\text{XC}_{\text{s}_{2.5}}\text{H}_{\text{o}_{.5}}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ACA-SO}_3\text{H}$ ($X = 10, 15, 20, 25$, and 30%) 为催化剂, 以对苯氧基苯酚为模型物, 发现转化率和环己醇的选择性与催化剂的酸度有关, 当 $X = 15$ 时, 催化剂的酸性最强, $200\text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa 氢气压力下, 对苯氧基苯酚先发生裂解生成二分子苯酚, 接着对底物苯酚进行加氢, 得到苯、环己烯醇, 环己烯醇进一步加氢得到环己醇, 环己醇的选择性能够达到 71% , 具体的反应步骤如图 5; Zhao 等^[37]以 $\text{HCOONa}/\text{H}_2\text{O}$ 为氢源, 微波辐射下对酚类模型物进行加氢反应研究, Pd/C 为催化剂, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下辐射 15 min , 苯酚的转化率和环己酮的选择性达到 98% 以上, 与传统方法相比, 具有方便, 对环境无污染等优点; Han 等^[38]利用 Pd/C 和 Lewis acid (AlCl_3) 协同催化苯酚加氢, 在 $30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.0 MPa 氢气下, 苯酚转化率和环己酮选择性均大于 99% , Lewis acid 具有双重功能, 不仅促进苯酚加氢生成环己酮, 而且可有效地抑制产物环己酮被进一步加氢生成其它副产物, 反应机理如图 6; Chen 等^[39]在水中, 高分子离子液体负载 Pd 为催化剂, 磷钨酸为助催化剂, 对苯酚及其他木质素酚类模型物进行加氢反应研究, 0.1 MPa 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 苯酚的转化率

为 66% , 环己酮的选择性为 98% , 加入磷钨酸后, 苯酚的转化率和选择性都大于 99% , 该方法最大优点是通过一锅法获得负载型催化剂, 和对苯酚进行原位加氢; Li 等^[40]以 Bu_4PBr 为模板, 通过化学还原法, 得到了 Ce 掺杂的中空 Pd 纳米球催化剂, 对苯酚进行加氢反应研究, 发现 Bu_4PBr 加入极大地提高苯酚的转化率, Ce 助催化剂提高了环己酮的选择性, 作者还发现苯酚加氢过程中环己酮和环己醇的选择性依赖于苯酚的吸附模型, 当苯酚与催化剂以共平面形式吸附生成的是环己醇, 苯酚与催化剂以非共平面形式吸附有利于环己酮的生成; Li 等^[41]以 $\text{NiMoB}/\text{MCM-41}$ 非晶态合金为催化剂, 甲醇为溶剂, 对呋喃甲醛和 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚进行了加氢反应研究, $160\text{ }^\circ\text{C}$, 得到呋喃甲醇和 2-甲氧基-4-乙基苯酚, 转化率分别为 72% 和 58% . Guan 等^[42]利用金属有机框架 (MIL-101 and MIL-53) 负载的 Pd 为催化剂, 对苯酚进行了加氢反应研究, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 发现以 $\text{Pd}/\text{MIL-53}$ 为催化剂时, 苯酚转化率为 46% , 环己酮选择性为 98% , $\text{Pd}/\text{MIL-101}$ 为催化剂时, 苯酚的转化率为 85% , 环己酮的选择性为 98.8% .

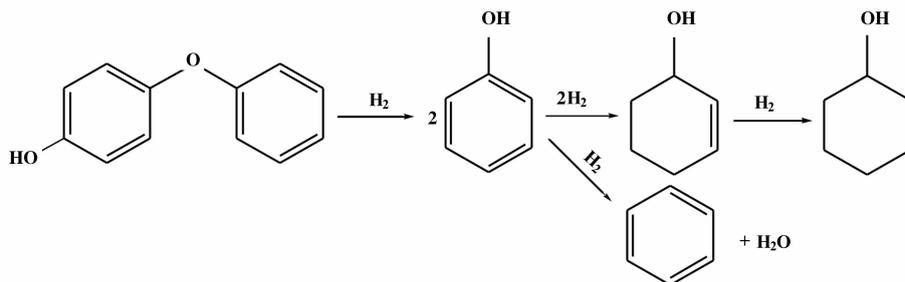


图 5 对苯氧基苯酚裂解及加氢反应步骤

Fig. 5 Scheme for the cleavage of 4-O-5 bond in 4-phenoxyphenol

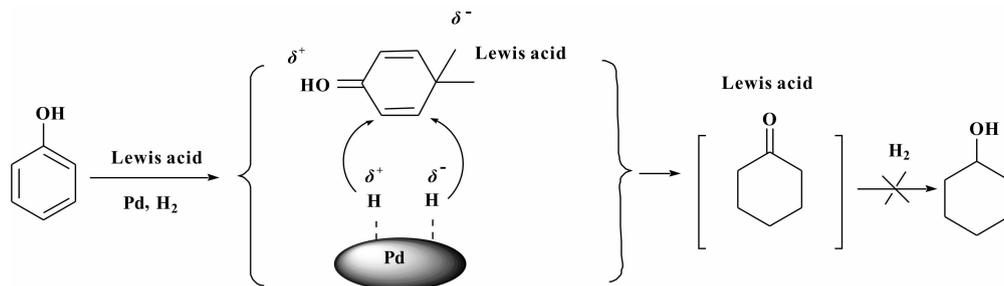


图 6 可能的加氢反应机理图

Fig. 6 Possible mechanism of dual activation in phenol hydrogenation and stabilization of cyclohexanone by Lewis acid

1.3 酚类衍生物的均相催化加氢

Zhou 等^[43]以 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 为催化剂,对苯酚和其它模型物进行了均相催化加氢反应研究,5 MPa,异丙醇为溶剂,苯酚转化率和环己醇的选择性大于98%,转化率和选择性对溶剂有一定的依赖性,当使用 THF 为溶剂时,转化率和选择性都小于25%。我们^[44]从麦草碱法制浆黑液中提取木质素,经精制后获得碱木质素;以 NaBH_4/I_2 为均相催化剂,用氢气还原精制的碱木质素,首次发现 I_2 可以作为木质素加氢还原及氢解的均相催化剂;并考察溶剂、温度和时间对碱木质素催化加氢效果的影响;采用红外光谱和元素分析表征了碱木质素反应前后的结构变化;通过自动电位滴定法测定反应前后木质素中总羟基的含量,发现反应后碱木质素中总羟基的含量为10.2%,较反应前增加43.7%;GPC 分析表明,碱木质素加氢还原后分子量分布向高分子区域扩展,数均和重均分子量增大,分子量分布明显变宽;以配合物 Pd/PPh_3 和 Ni/PPh_3 为催化剂,二氯乙烷和乙醇的混合物为溶剂,催化加氢裂解木质素,当催化剂前体为 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 和 NiCl_2 时,催化活性没有 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 PdCl_2 的高,对产物进行粘度测试、热重分析和分子量测定,考察反应温度、时间、溶剂、催化剂前体及其用量对催化活性的影响^[45]。

2 结论与展望

木质素可以通过热解或催化液化得到愈创木酚等酚类化合物,酚类化合物可以通过加氢得到精细化工中间体环己醇和环己酮,可极大提高木质素的利用率。现有的木质素模型化合物催化加氢液化工艺仍受制于催化剂的低转化率和低选择性。传统多相催化加氢在气相状态下进行,高温高压,负载 Pd 为催化剂,易形成积碳,能够使催化剂失活,且产物对载体有一定的依赖性;目前研究最多的是液相状态下多相催化加氢,低温低压,节省能源,成本相对较低,但一些反应需要添加助催化剂,一些反应需要在特定的条件下进行。到目前为止,对过渡金属配合物催化剂几乎是无人问津,仅有个别研究者使用 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 为催化剂,对苯酚和其它模型物进行了加氢反应研究,因此,过渡金属与磷配体,或含其它杂原子的配体,诸如亚磷酸酯配体,膦配体,卡宾等形成的配合物为催化剂,以溶剂甲醇、甲酸钠以及 H_2O 等为氢源取代氢气,及其

它具有催化活性的催化剂的开发应用,对酚类化合物催化加氢制取化工中间体具有重要意义。

参考文献:

- [1] World Nylon 6 and 66 Supply/Demand Report, PCI Fibers and Raw Materials. Seaford, UK, 1998.
- [2] a. Komandur V R C, Dhachapally N, Vishwanathan V, *et al.* Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity [J]. *Catal Comm*, 2007, **8**(3): 471-477.
b. Li Gui-xian, Dong Peng, Wang Xiao-rui, *et al.* Study of catalytic hydrogenation of 1,4-benzenediol over Ru/HY catalyst [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26**(1): 26-31.
c. Chen Hao-ran, Sun Zi-jin, Li Hai-tao, *et al.* Dispersion of Ni^{2+} supported on carbon covered alumina surface and hydrogenation performance [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 141-147.
d. Xu Li-ming, Gao Yu-lan, Peng Shao-zhong, *et al.* Support and its promoter effect on performance of the sulfided catalysts [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26**(5): 436-441.
- [3] a. Mahata N, Vishwanathan V. Enhanced phenol hydrogenation activity on promoted palladium alumina catalysts for synthesis of cyclohexanone [J]. *Ind J Chem A*, 1998, **37**(7): 652-654.
b. Jiang He-yan, Chen Hua. Asymmetric hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by cinchona- and PPh_3 -modified Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 99-106.
- [4] a. Zakzeski J, Jongorius A L, Weckhuysen B M, *et al.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(6): 3552-3599.
b. Liu Qian, Li Chuang, Chen Xiao, *et al.* Shape and sized controlled synthesis of Pd nanoparticles for selective hydrogenation of 1,4 butynediol [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 316-322.
c. Zhang Xe-qin, He Nian-zhi, Xiao Mei-tian, *et al.* Asymmetric hydrogenation of ethyl 2-Oxo-4-phenylbutyrate on Pt-Ir/ Al_2O_3 catalysts [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 342-348.
- [5] a. Tao Yong-zhen(陶用珍), Guan Ying-ting(管映亭). Study of chemical composition of lignin and its application [J]. *J Cellu Sci Technol* (纤维素科学与技术), 2003, **11**(1): 42-55.

- b. Sun Hai-jie, Li Shuai-hui, Tian Xiang-yu, *et al.* Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over the Ru catalyst modified by the promoter Fe and the reaction modifiers[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 362-370.
- [6] a. Qiu Wei-hua(邱卫华), Chen Hun-zhang(陈洪章). Structure, function and higher value application of lignin [J]. *J Cell Sci Technol* (纤维素科学与技术), 2006, **14**(1): 52-59.
- b. Luo guo-ha, Xu Xin, Jin Hai-bo. Preparation of the supported Raney-Ni-Mol Al_2O_3 catalyst and its catalytic hydrogenation of indene[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013 **27**(5): 406-412.
- c. Yang Chao-fen, Yang Jun, Zhu Yan-qin, *et al.* Asymmetre hydrogenation of acetophenone and its derivatives catalyzed by L-proline modified Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 507-514.
- [7] a. Jiang Tin-da(蒋挺大). Mu Zhi-su(木质素) [M]. Beijing: Chemical Industry Press (北京化学工业出版社), 2009. 19.
- b. Tao Fu-rong, Cui-Yue-zhi, Zhuang Chen, *et al.* The dissolution and regeneration of cellulose in sawdust from ionic liquids[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 420-428.
- c. Zhang Qin-sheng, Wang Lai-lai. Research and denelopment of the hydrodeoxygenation of lignin and its model compounds [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 89-98.
- [8] Saisu M, Sato T, Watanabe M, *et al.* Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures [J]. *Ener Fuels*, 2003, **17**(4): 922-928.
- [9] Wang Lai-lai(王来来), Dong Zhi-bao(董治宝), Zhao Shui-xia(赵水侠), CN[P]101440287, 2009.
- [10] Wang Lai-lai(王来来), Dong Zhi-bao(董治宝), Zhao Shui-xia(赵水侠). CN[P]101619219, 2010.
- [11] Doherty W O S, Mousavioun P, Fellows C M. Value-adding to cellulosic ethanol lignin polymers [J]. *Indus Crops Produ*, 2011, **33**(2): 259-276.
- [12] Nitz H, Semke H, Landers R, *et al.* Reactive extrusion of polycaprolactone compounds containing wood flour and lignin [J]. *J Appl Poly Sci*, 2001, **81**(8): 1972-1984.
- [13] Fan D K, Chang P R, Lin N, *et al.* Structure and properties of alkaline lignin-filled poly (butylene succinate) plastics [J]. *Irani Poly J*, 2011, **20**(1): 3-14.
- [14] Sahoo S, Misra M, Mohanty A K. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process [J]. *Compos(Part A)*, 2011, **42**(11): 1710-1718.
- [15] Zhou Jian(周建), Luo Xue-gang(罗学刚), Lin Xiaoyan(林晓艳). Effect of MAH on the co MPatibility of polystyrene lignosulfonate composites [J]. *Chin Plast* (中国塑料), 2006, **20**(11): 41-44.
- [16] Kazayawoko M, Balatinecz J J, Woodhams R T, *et al.* X-Ray photoelectron spectroscopy of lignocellulosic materials treated with maleated polypropylenes [J]. *J Wood Chem Technol*, 1998, **18**(1): 1-26.
- [17] Maldhure A V, Ekhe J D, Deenadayalan E. Mechanical properties of polypropylene blended with esterified and alkylated lignin [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, **125**(3): 1701-1712.
- [18] Vasile C, Iwanczuk A, Frackoviak S. Modified lignin/polyethylene blends [J]. *Cellu Chem Technol*, 2006, **40**(5): 345-351.
- [19] Casenave S, Riedl B. Mechanical behaviour of highly filled lignin/polyethylene composites made by catalytic grafting [J]. *Canad J Chem Engin*, 1996, **74**(2): 308-315.
- [20] Toriz G, Denes F, Ramos J, *et al.* Lignin-polypropylene composites(III): Composites from plasma treated lignin and polypropylene//6th International Conference on Wood Fiber-Plastic Composites [C]. *Madison: Forest Products Research Soc*, 2002, **2002**: 207-221.
- [21] Penn L S, Wang H. Chemical modification of polymer surfaces; a review [J]. *Polym Advan Technol*, 1994, **5**(12): 809-817.
- [22] Dai Miao(戴苗). The utilization and development of black liquor resources [J]. *Fort Worl*(中国科技财富), 2009, (8): 87.
- [23] Jiang Ting-da(蒋挺大), Huang Wen-hai(黄文海), Zhang Chun-ping(张春萍). Studies on separating of lignin from pulping black liquor and lignin as a rubber reinforcing agent [J]. *Chin J Envir Sci*(环境科学), 1997, **18**(4): 81-84.
- [24] Wang Dan(王丹), Song Zhan-qian(宋湛谦), Shang Shi-bin(商士斌). Study onperformance and application of sandy soil stabilizer from modified lingsulfonates [J]. *Chem Indus Fore Produ*(林产化学与工业), 2005, **25**(S1): 59-63.
- [25] Li Shu-mian(李淑勉), Jiang Ling(蒋玲), Li Zhan-cai(李占才), *et al.* Research on extraction and modification of lignin in the paper mill sludge [J]. *Envir Engin* (环境工程), 2006, **24**(2): 62-63.
- [26] Li Y, Xu X, Zhang P F, *et al.* Highly selective Pd@

- mpg-C₃N₄ catalyst for phenol hydrogenation in aqueous phase [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**: 10973–10982.
- [27] Shore S G, Ding E, Park C, *et al.* Vapor phase hydrogenation of phenol over silica supported Pd and Pd-Yb catalysts [J]. *Catal Commun*, 2002, **3**(2): 77–84.
- [28] Scirè S, Minicò S, Crisafulli C. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over supported Pd and Pd-Ca catalysts: an investigation on the influence of different supports and Pd precursors [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2002, **235**(1/2): 21–31.
- [29] Mahata N, Vishwanathan V. Influence of palladium precursors on structural properties and phenol hydrogenation characteristics of supported palladium catalysts [J]. *J Catal*, 2000, **196**(2): 262–270.
- [30] Claus P, Berndt H, Mohr C, *et al.* Pd/MgO: Catalyst characterization and phenol hydrogenation activity [J]. *J Catal*, 2000, **192**(1): 88–97.
- [31] Boulloussa-Eiras S, Lødeng R, Bergem H, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts [J]. *Catal Today*, 2014, **223**(15): 44–53.
- [32] Yu Y X, Xu Y, Wang T J. In-situ hydrogenation of lignin depolymerization model compounds to cyclohexanol [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(4): 443–447.
- [33] Xiang Y Z, Ma L, Lu C S, *et al.* Aqueous system for the improved hydrogenation of phenol and its derivatives [J]. *Green Chem*, 2008, **10**: 939–943.
- [34] Rode C V, Joshi U D, Sato O, *et al.* Catalytic ring hydrogenation of phenol under supercritical carbon dioxide [J]. *Chem Commun*, 2003, **15**: 1960–1961.
- [35] Wang Y, Yao J, Li H R, *et al.* Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@carbon nitride catalyst in aqueous media [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 2362–2365.
- [36] Park H W, Kim J K, Hong U G, *et al.* Catalytic decomposition of 4-phenoxyphenol over Pd/XC_{82.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/ACA (activated carbon aerogel)-SO₃H (X = 10–30 wt%) catalysts [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2013, **453**: 287–294.
- [37] Cheng H Y, Liu R X, Wang Q, *et al.* Selective reduction of phenol derivatives to cyclohexanones in water under microwave irradiation [J]. *New J Chem*, 2012, **36**: 1085–1090.
- [38] Liu H Z, Jiang T, Han B X, *et al.* Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-lewis acid catalyst [J]. *Science*, 2009, **326**: 1250–1252.
- [39] Chen A B, Zhao G Y, Chen J Z. Selective hydrogenation of phenol and derivatives over an ionic liquid-like copolymer stabilized palladium catalyst in aqueous media [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**: 4171–4175.
- [40] Li H, Liu J, Xie S H, *et al.* Vesicle-assisted assembly of mesoporous Ce-doped Pd nano-spheres with a hollow chamber and enhanced catalytic efficiency [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, **18**: 3235–3241.
- [41] Zhang M J, Li W Z, Zu S, *et al.* Catalytic hydrogenation for bio-Oil upgrading by a supported NiMoB amorphous alloy [J]. *Chem Eng Technol*, 2013, **36**(12): 21082–21116.
- [42] Zhang D M, Guan Y J, Hensen E J M, *et al.* Porous MOFs supported palladium catalysts for phenol hydrogenation: A comparative study on MIL-101 and MIL-53 [J]. *Catal Commun*, 2013, **41**(5): 47–51.
- [43] Wang D W, Lu S M, Zhou Y G. A simple and highly effective method for hydrogenation of arenes by [Rh(COD)Cl]₂ [J]. *Tetrah Lett*, 2009, **50**(12): 1282–1285.
- [44] Zhao Shui-xia (赵水侠), Wang Lai-lai (王来来). Hydrogenation and hydrogenolysis of alkali lignin catalyzed by NaBH₄/I₂ [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 105–110.
- [45] Zhao Shui-xia (赵水侠), Wang Lai-lai (王来来). Hydrogenolysis of alkaline lignin catalyzed by metal complex and triphenyl phosphine [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(6): 502–505.