

溶剂与催化剂对催化转化油茶果壳木质素制备酚类单体收率与选择性的影响

邱书坤^{1,2} 刘旭东¹ 李昌珠¹ 肖志红¹ 吴志平²

(1. 湖南省林业科学院 省部共建木本油料资源利用国家重点实验室 长沙 410004;

2. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院 长沙 410004)

摘要:【目的】油茶果壳 (*Camellia oleifera* shell, COS) 是一种富含木质素的可再生生物质资源, 是制备高值化学品的潜在原料。然而, 目前对 COS 高值化利用的研究相对匮乏, 导致资源浪费和环境污染问题。本研究旨在评估不同溶剂-催化剂体系对催化还原分离油茶果壳木质素制备酚类单体收率和选择性的影响, 探索适用于 COS 木质素的高效催化体系, 为木质素的高效增值利用提供理论支撑和技术参考。【方法】在氢气或氮气氛围下, 采用贵金属催化剂 (Pt/C、Pd/C 或 Ru/C) 与醇类溶剂、醇/醇共溶剂以及醇/水共溶剂组成不同的溶剂-催化反应体系, 系统地研究 COS 木质素的催化还原过程。此外, 探讨了反应温度和反应时间对催化还原过程的影响。通过气相色谱 (GC) 对酚类单体进行定量分析, 并通过二维核磁共振 (2D HSQC NMR)、凝胶渗透色谱 (GPC) 和电喷雾电离质谱 (ESI-MS) 对 COS 木质素的结构特征进行了详细表征。【结果】氮气氛围下, 在 H₂O/EtOH (3:7, v/v) 共溶剂中, 酚类单体收率为 11.1 wt%, 丙烯基取代单体的选择性高达 91%。在氢气氛围下, 酚类单体收率最高达到 17.0 wt%, 丙醇基取代单体的选择性为 86.9%。在 Pd/C 催化作用下, 酚类单体中丙醇基取代单体的选择性最高 (92%); 而在氮气氛围下, 180℃反应温度下则主要生成丙烯基取代单体 (选择性最高为 91%)。提高反应温度和延长反应时间可以使酚类单体的选择性从丙烯基取代单体向丙基取代单体转变。2D HSQC NMR 分析表明, 在 Pd/C 和氢气存在下, γ -酰化 β -O-4 键 (A' γ) 和 β - β 键 (B, 树脂醇) 的信号消失, 同时丙基和丙醇侧链相关信号显著增强。GPC 洗脱曲线表明木质素片段的分子量降低。ESI-MS 谱图中 m/z 250–400 范围内 (主要为二聚体) 信号峰减弱, 表明木质素被有效解聚。【结论】氢气与催化剂协同作用下的酚类单体产率显著高于氮气氛围下的产率。GPC 和 ESI-MS 谱图中木质素寡聚物的信号峰减弱, 表明木质素被有效解聚。2D-HSQC NMR 谱图验证了 γ -酰化 β -O-4 键和 β - β 键的断裂, 以及丙基和丙醇基取代单体的生成。最后, 本文提出木质素衍生寡聚物可通过氢解、加氢和脱羧等反应形成乙基、丙基或丙醇基取代的酚类单体。综上所述, 本研究提出了一种通过催化还原分离油茶果壳木质素以高效生成酚类单体的潜在途径, 为农林废弃物的高值化利用提供了理论支撑和技术参考。