

# 木质素转化为高附加值含氮化学品的研究进展

张 歆, 刘吉星

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2023年2月15日; 录用日期: 2023年3月9日; 发布日期: 2023年3月16日

## 摘 要

在自然界的可再生资源中, 木质素是天然的芳香族高分子聚合物, 基于木质素独特的芳香环结构, 其具有生产大量化学品、生物燃料、功能材料和生物活性分子的巨大潜力。近十年的研究主要以木质素及其模型化合物为原料催化断裂结构单元间相连的C-C/C-O键以解聚为高附加值芳烃化合物。在此基础上, 科研工作者希望引入氮原子生产含氮化学品以提高产物应用范围和附加值, 为可再生资源利用发挥更大价值。本文主要论述了目前木质素转化为含氮化学品的研究进展。

## 关键词

木质素, 高值利用, 含氮化学品

# Research Progress on Conversion of Lignin to High Value-Added Nitrogen Chemicals

Xin Zhang, Jixing Liu

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Feb. 15<sup>th</sup>, 2023; accepted: Mar. 9<sup>th</sup>, 2023; published: Mar. 16<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Among the renewable resources in nature, lignin is a natural aromatic polymer. Based on its unique aromatic ring structure, lignin has great potential to produce a large number of chemicals, biofuels, functional materials and bioactive molecules. In recent years, lignin and its model compounds have been used as raw materials to catalyze the cleavage of C-C/C-O bonds between structural units and depolymerization of high value-added aromatic compounds. On this basis, researchers hope to introduce nitrogen atoms to produce nitrogen-containing chemicals to improve the application range and added value of products, and play a greater value in the utilization of renewable resources. In this paper, the progress in the conversion of lignin to nitrogenous chemicals was re-

viewed.

## Keywords

Lignin, High Value-Added Utilization, Nitrogen Chemicals

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

地球上用于人类发展的资源有限, 而有限资源持续枯竭激发了人们对于可再生资源的利用热情。生物质资源作为地球上最丰富的有机、可再生碳源受到了极大的关注, 常见的可再生资源如风能、核能、太阳能、生物质能等, 其中生物质中的木质纤维素生物质作为地球上最丰富的有机、可再生碳源受到了极大的关注。木质纤维素是地球上最丰富的可再生资源, 每年农林行业的废弃物中大约含有 1700 亿吨木质纤维素[1]。

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素以及木质素组成, 其中木质素占比约为 15%~30% [2]。基于木质素独特的芳香环结构, 其具有生产大量化学品、生物燃料、功能材料和生物活性分子的巨大潜力, 甚至在未来有可能取代化石资源成为芳香型大宗化学品的主要来源。但由于木质素的结构较为复杂且稳定, 目前仅有约 5%的木质素被加以利用[3], 造成了严重的资源浪费和环境污染, 木质素的高价值利用对实现生物质充分利用和生物炼制工业的绿色发展具有重要意义。本文主要论述了木质素转化为高附加值含氮化学品的研究进展。

## 2. 木质素简介

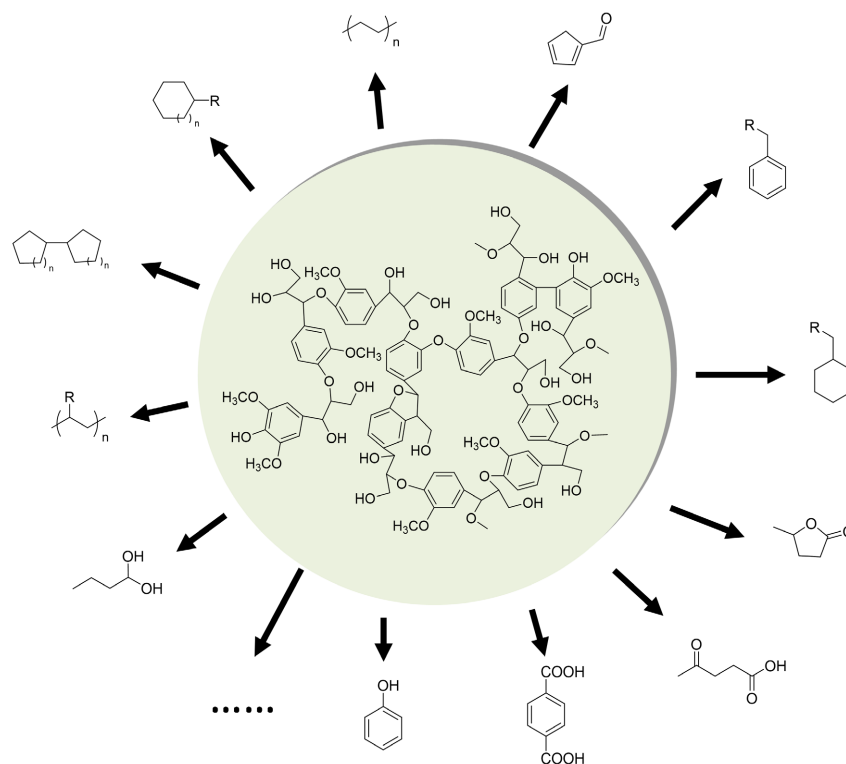
木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源之一, 存在于农林业生产过程中除粮食、果实以外的秸秆、树木等, 主要由纤维素(40%~60%)、半纤维素(10%~40%)和木质素(15%~30%)共同组成。其中, 木质素通常与纤维素和半纤维素缠绕在一起, 像树脂一样将木质纤维素基质固定在一起, 增强整个系统的强度。组分间相互胶联增强了木质纤维素的热稳定性和化学稳定性, 但同时其复杂的交错结构以及木质素本身的独特性质也限制了木质素的增值利用[4] [5] [6]。

木质素被定义为一种不规则的含氧对丙基苯酚聚合物, 由植物细胞壁中单木质素的自由基聚合形成[7] [8] [9], 目前已知主要是由愈创木基(G)、丁香基(S)和对羟基苯基(H)三种结构单元组成的交联大分子, 结构单元之间主要通过 C-O 键(如  $\beta$ -1、 $\beta$ -1、5-5)以及 C-C 键(如  $\alpha$ -O-4、 $\beta$ -O-4、4-O-5)联结, 其结构十分复杂, 目前也未能完全解析。同时, 三种结构单元的含量及其连接方式的多样化也使得不同生物量中木质素结构差异较大[10] [11] [12]。

## 3. 木质素转化为含氮化学品

在木质纤维素中, 半纤维素作为利用率最高的一种资源, 广泛应用于药物载体、水凝胶和化妆品开发等工业应用中[13], 纤维素也能够用于生产各种材料, 如纤维、非织造布、薄膜、复合材料和新型衍生材料等[14]。然而, 相对于纤维素和半纤维素, 由于木质素复杂的结构特征, 其有效利用一直是制约木质纤维素生物炼制绿色发展的瓶颈。尽管如此, 在过去的十年中经过大量科学家的研究, 目前断裂木质

素也已取得了一定进展, 成功开发得到酸催化、碱催化、氧化、还原、热解等解聚体系用于芳香族燃料、芳香族醛类、酚类和芳香族烃等化学品的生产, 如图 1 所示, 能够得到包括酸、醛、醇、酮、酯、醚、酚、呋喃类、支链烷烃和环烷烃类等多达 400 多种化合物[10] [15] [16] [17] [18]。



**Figure 1.** Lignin catalyzes the production of various value-added chemicals  
**图 1.** 木质素催化生产各类增值化学品

在目前通过已建立的催化体系解聚得到各种芳香化合物后, 研究学者将目标转向了建立新的反应路线, 通过引入除 N、P、S 等杂原子元素, 形成新的 C-N、C-P、C-S 键, 得到如胺、氨基酸、磺酸等新的化学品, 大幅度提高了产物应用范围和附加值, 为可再生资源利用发挥更大价值。然而, 由于木质素的结构惰性和复杂性, 目前的研究底物多是以具有准确结构的模型化合物, 开发不同的催化反应体系, 以期为木质素转化提供解决方案[19] [20] [21] [22]。

直接以木质素为底物转化为含氮化学品的报道目前鲜见报道。Fu 等人[23]通过木质素与氨气在沸石催化剂上进行非原位催化快速热解, 制得芳香胺和氮掺杂碳。在氨气气氛中的快速热解可以直接产生芳香胺(例如苯胺、2-甲基苯胺、*o*-苯二胺和萘胺), 其中苯胺是芳香胺中的主要产物, 在 600℃ 下选择性可达 87.3%。热解产生的生物炭废弃物可进一步用于制备具有大表面积的氮掺杂碳。经 KOH 处理后, 氮掺杂碳材料具有优异的电化学性能, 达到 128.4  $\mu\text{g}^{-1}$  比电容。但由于木质素结构复杂而稳定, 通过水热胺化反应将其直接转化为含氮化学物质的研究暂时尚未见报道。

目前对于木质素的还原胺化, 其研究方向主要以具有准确结构的木质素基模型化合物如(酚类、醇类、 $\alpha$ -羟基酸等[24] [25] [26] [27])生产含氮化学品[20] [21] [22], 如苯胺、酰胺类和氨基酸等。

### 3.1. 酚类

在有机合成中, 从生物基苯酚通过脱氧转化直接获得胺仍然是一个巨大的挑战。Li 等人[28]以胍为

氮源,使用了一种商用的 Pd/C 催化剂在 150℃下催化苯酚及其苯醚的脱氧胺化反应,从而生成 N-环己基苯胺。羟胺/甲酸在某些情况下可以取代肼用于苯酚的还原性胺化。此类脱氧氨基反应的特点是参与了 C-O 键和 N-N/O 键裂解过程,作者通过控制反应条件,得到 40~90%的产率的 N-取代环己基苯胺。结果表明,所建立的催化体系使多种苯酚木质素模型单体为木质素衍生物合成含氮化合物提供了新的可能性。

Fu 及其同事发现, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的氢化钯(PdH)在 H<sub>2</sub> 气氛(0.1 MPa)下对苯酚与对甲苯胺的还原性胺化反应中也表现出了突出的催化性能[29]。在 50℃条件下 3 h 内可获得超过 94%的产率,苯酚转化率超过 95%。催化剂 PdH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的突出活性被认为与 PdHx 的高反应性有关。同时,观察到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对苯酚的活化有积极作用,这在一定程度上是影响其催化性能优良的原因。

与 N-环己基苯胺结构类似的二苯胺也可以从木质素衍生的酚类模型单体的还原胺化反应中获得,如图 2 所示。Li 等人[30]首次报道由苯酚还原胺化合成二苯胺的例子,以 Pd/C 作为催化剂,甲酸铵作为反应的氮/氢源,在 Ar 气氛下,在 160℃、24 h 内,二苯胺的产率即可达到 98%。此外,作者还报道了 17 种不同的二苯胺从酚还原胺化,能够得到以中等至优良的产率(25%~98%),并以甲酸铵与苯酚的胺化反应为例阐述了可能的反应机理。

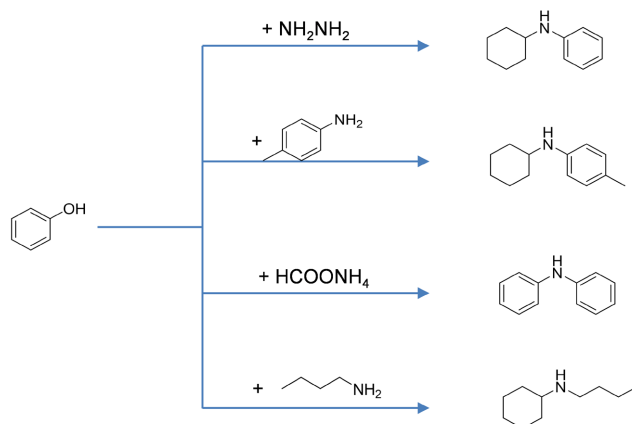


Figure 2. Reduction and amination of lignin-based phenolic model monomers to nitrogenous compounds

图 2. 木质素基酚类模型单体还原胺化合成含氮化合物

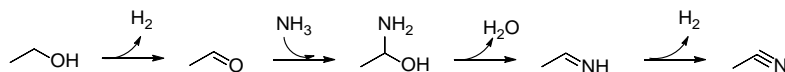
### 3.2. 醇类

除了芳香族胺外,脂肪族胺作为木质素衍生酚类模型单体还原胺化的氮源也进行了一些研究。如以甲酸钠为还原剂,苯酚与丁胺在商业 Pd/C 催化剂上进行了还原性胺化反应[31],在 60℃和 6 h 的条件下,苯酚能够完全转化,得到 N-正丁基环己胺产率为 96%。

Rose 等人[32]以 Ru/C 为催化剂,在 170℃、6 h、0.1 MPa H<sub>2</sub> 的反应条件下在氨水溶剂中一锅法胺化生物醇,如异甘露醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇等,收率分别为 51%、25%、90%。除了一元醇和二元醇之外,多元醇随着羟基的增加,发生水热胺化反应的复杂性也增加。Melder 等人[33]采用廉价且容易获得的三基醇甘油,在 Ni 基金属催化下,200℃、H<sub>2</sub> 气氛中与氨水反应,整个反应过程经过级联脱氢、胺化、氢化和环化,底物中的每个羟基都可以与氨基结合,因此催化的产物主要是 1,2-二氨基-3-丙醇和 1,2,3-三氨基丙烷。

Hu 等人[34]以 Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为乙醇还原胺制乙腈的催化剂,研究了乙醇在 Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的还原胺化反应,其反应步骤如图 3 所示。乙醇脱氢发生在 Cu 位点上, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体还具有催化脱水的作用。

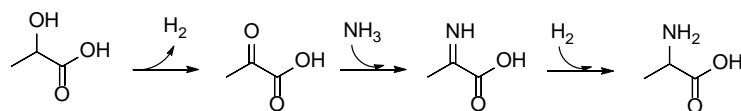
为获得高产率的乙腈, 作者对比浸渍法、共沉淀法和物理混合法选择了浸渍法制备得到了金属面积大、稳定性好的铜位点。 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的铜种相和稳定性与  $\text{Cu}$  负载量密切相关。当铜含量增加到 15% 时,  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表现出良好的稳定性, 反应温度在 270~290 $^\circ\text{C}$  范围内。



**Figure 3.** Alcohol compounds are converted to nitriles  
**图 3.** 醇类化合物转化为腈类

### 3.3. $\alpha$ -羟基酸

氨基酸是特殊且十分重要的含氮化合物分支, 在过去的几十年中, 生产氨基酸的主要方法是发酵。Yan 等人[24]首次提出以  $\alpha$ -羟基酸为原料, 在 220 $^\circ\text{C}$  和 1 MPa  $\text{H}_2$  压力下在氨水中通过多相催化体系生产得到各种  $\alpha$ -氨基酸, 包括亮氨酸、丙氨酸、天冬氨酸、缬氨酸和苯丙氨酸等多种氨基酸(收率 27%~73%)。整个转化过程如图 4 所示, 包括脱氢成酮、胺化、氢化, 其中速度决定步骤是脱氢。据报道, 金属 Ru 是催化活性位点, 与其他金属如 Rh、Ir、Pt、Pd 和 Ni 相比, 其在脱氢中显示出特殊的增强效果, 因此表现出优异的性能。此方法显示出了巨大的工业化潜力。此外, Yan 等人[35]还开发了一种超薄 CdS 纳米片催化剂, 能够在可见光照射下以  $\alpha$ -羟基酸为原料氨化合成氨基酸。



**Figure 4.**  $\alpha$ -hydroxy acids are converted to amino acids  
**图 4.**  $\alpha$ -羟基酸转化为氨基酸

### 3.4. 其他生物质衍生平台化合物

除木质素外, 纤维素及半纤维素等其他生物质衍生物经处理得到的糠醛、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸等目前也被研究用于制备含氮化学品[36] [37]。

Nishimura 等人[38]报道了使用聚(N-乙烯基-2-吡咯烷酮)包封 Ru 负载羟基磷灰石(Ru-PVP/HAP)催化剂在 100 $^\circ\text{C}$ 、0.4 MPa  $\text{H}_2$  下, 在氨水中还原糠醛胺化生成糠胺(60%的收率)。作者通过 XAS 和 TEM 对 Ru-PVP/HAP 催化剂进行了细致的探究, 认为平均直径为 1.7 nm 的金属 Ru 团簇是 Ru-PVP/HAP 催化剂具有中等催化性能的原因。在此基础上, 对糠醛胺化的研究得到了一定关注, 如 Hara 等人[39]通过筛选各种氧化物载体(如  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{MgO}$ ), 发现负载在  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  上的 Ru 纳米颗粒对糠醛与氨的还原胺化反应有效, 在 90 $^\circ\text{C}$  和 4 MPa  $\text{H}_2$  条件下, 糠胺收率分别为 89%、84% 和 72%。通过 CO 吸附傅里叶变换红外光谱测试表明, Ru/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  优越的催化性能归因于 Ru 的低电子密度以及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  表面的正电荷。这些研究为水热胺化工业化生产生物源含氮化学品奠定了理论基础。

## 4. 总结与展望

综上所述, 通过还原胺化从木质素中获得高附加值含氮化学品是一种很有前景的方法。近年来, 以木质素模型化合物为底物制备含氮化学品的研究仍处于初始阶段, 目前初步建立以羟基模型化合物(如酚类、醇类、 $\alpha$ -羟基酸等)的催化反应体系, 但实现木质素其他衍生化学品的还原胺化以及由真实木质素进行的还原胺化反应还有许多问题和难点亟待解决。

## 参考文献

- [1] Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G.W. and Zhang, T. (2015) Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews*, **115**, 11559-11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
- [2] Schutyser, W., Renders, T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S.-F., *et al.* (2018) Chemicals from Lignin: An Interplay of Lignocellulose Fractionation, Depolymerisation, and Upgrading. *Chemical Society Reviews*, **47**, 852-908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>
- [3] Hu, L., Pan, H., Zhou, Y. and Zhang, M. (2011) Methods to Improve Lignin's Reactivity as a Phenol Substitute and as Replacement for Other Phenolic Compounds: A Brief Review. *BioResources*, **6**, 3515-3525. <https://doi.org/10.15376/biores.6.3.Hu>
- [4] Huang, D., Li, R., Xu, P., Li, T., *et al.* (2020) The Cornerstone of Realizing Lignin Value-Addition: Exploiting the Native Structure and Properties of Lignin by Extraction Methods. *Chemical Engineering Journal*, **402**, Article ID: 126237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126237>
- [5] Gan, M.J., Niu, Y.Q., Qu, X.J. and Zhou, C.H. (2022) Lignin to Value-Added Chemicals and Advanced Materials: Extraction, Degradation, and Functionalization. *Green Chemistry*, **24**, 7705-7750. <https://doi.org/10.1039/D2GC00092J>
- [6] Sethupathy, S., Murillo Morales, G., Gao, L., Wang, H., *et al.* (2022) Lignin Valorization: Status, Challenges and Opportunities. *Bioresource Technology*, **347**, Article ID: 126696. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126696>
- [7] Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Lu, F., *et al.* (2004) Lignins: Natural Polymers from Oxidative Coupling of 4-Hydroxyphenyl- Propanoids. *Phytochemistry Reviews*, **3**, 29-60. <https://doi.org/10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4>
- [8] Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J. and Boerjan, W. (2010) Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiology*, **153**, 895-905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>
- [9] Boerjan, W., Ralph, J. and Baucher, M. (2003) Lignin Biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, **54**, 519-546. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938>
- [10] Zhang, C. and Wang, F. (2020) Catalytic Lignin Depolymerization to Aromatic Chemicals. *Accounts of Chemical Research*, **53**, 470-484. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00573>
- [11] Sun, R.C. (2020) Lignin Source and Structural Characterization. *ChemSusChem*, **13**, 4385-4393. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001324>
- [12] Agarwal, A., Rana, M. and Park, J.-H. (2018) Advancement in Technologies for the Depolymerization of Lignin. *Fuel Processing Technology*, **181**, 115-132. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.017>
- [13] Farhat, W., Venditti, R.A., Hubbe, M., Taha, F., *et al.* (2017) A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications. *ChemSusChem*, **10**, 305-323. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601047>
- [14] Jedvert, K. and Heinze, T. (2017) Cellulose Modification and Shaping—A Review. *Journal of Polymer Engineering*, **37**, 845-860. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0272>
- [15] Chio, C., Sain, M. and Qin, W. (2019) Lignin Utilization: A Review of Lignin Depolymerization from Various Aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **107**, 232-249. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>
- [16] Yu, X., Wei, Z., Lu, Z., Pei, H. and Wang, H. (2019) Activation of Lignin by Selective Oxidation: An Emerging Strategy for Boosting Lignin Depolymerization to Aromatics. *Bioresource Technology*, **291**, Article ID: 121885. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121885>
- [17] Jing, Y., Guo, Y., Xia, Q., Liu, X. and Wang, Y. (2019) Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass. *Chem*, **5**, 2520-2546. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.022>
- [18] Liu, X., Bouxin, F.P., Fan, J., Budarin, V.L., *et al.* (2020) Recent Advances in the Catalytic Depolymerization of Lignin towards Phenolic Chemicals: A Review. *ChemSusChem*, **13**, 4296-4317. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001213>
- [19] Chen, X., Song, S., Li, H., Gözaydın, G. and Yan, N. (2021) Expanding the Boundary of Biorefinery: Organonitrogen Chemicals from Biomass. *Accounts of Chemical Research*, **54**, 1711-1722. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00842>
- [20] Xu, L., Yao, Q., Zhang, Y. and Fu, Y. (2017) Integrated Production of Aromatic Amines and N-Doped Carbon from Lignin via *ex Situ* Catalytic Fast Pyrolysis in the Presence of Ammonia over Zeolites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 2960-2969. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02542>
- [21] Liang, W., Xie, F., Yang, Z., Zeng, Z., *et al.* (2020) Mono/Dual Amination of Phenols with Amines in Water. *Organic Letters*, **22**, 8291-8295. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02924>
- [22] Li, H., Guo, H., Fang, Z., Aida, T.M. and Smith Jr., R.L. (2020) Cycloamination Strategies for Renewable N-Heterocycles. *Green Chemistry*, **22**, 582-611. <https://doi.org/10.1039/C9GC03655E>
- [23] Huang, Y.-B., Luo, Y.-J., Rio Flores, A. D., Li, L.-C. and Wang, F. (2020) N-Aryl Pyrrole Synthesis from Biomass-Derived

- Furans and Arylamine over Lewis Acidic Hf-Doped Mesoporous SBA-15 Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 12161-12167. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03578>
- [24] Deng, W., Wang, Y., Zhang, S., Gupta, K.M., *et al.* (2018) Catalytic Amino Acid Production from Biomass-Derived Intermediates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **115**, 5093-5098. <https://doi.org/10.1073/pnas.1800272115>
- [25] Wu, H., Li, H. and Fang, Z. (2021) Hydrothermal Amination of Biomass to Nitrogenous Chemicals. *Green Chemistry*, **23**, 6675-6697. <https://doi.org/10.1039/D1GC02505H>
- [26] He, J., Chen, L., Liu, S., Song, K., *et al.* (2020) Sustainable Access to Renewable N-Containing Chemicals from Reductive Amination of Biomass-Derived Platform Compounds. *Green Chemistry*, **22**, 6714-6747. <https://doi.org/10.1039/D0GC01869D>
- [27] Hulsey, M.J., Yang, H. and Yan, N. (2018) Sustainable Routes for the Synthesis of Renewable Heteroatom-Containing Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 5694-5707. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00612>
- [28] Li, J.-S., Qiu, Z. and Li, C.-J. (2017) Palladium-Catalyzed Synthesis of *N*-Cyclohexyl Anilines from Phenols with Hydrazine or Hydroxylamine via N-N/O Cleavage. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **359**, 3648-3653. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700712>
- [29] Yan, L., Liu, X.-X. and Fu, Y. (2016) *N*-Alkylation of Amines with Phenols over Highly Active Heterogeneous Palladium Hydride Catalysts. *RSC Advances*, **6**, 109702-109705. <https://doi.org/10.1039/C6RA22383D>
- [30] Dominguez-Huerta, A., Perepichka, I. and Li, C.-J. (2019) Direct Synthesis of Diphenylamines from Phenols and Ammonium Formate Catalyzed by Palladium. *ChemSusChem*, **12**, 2999-3002. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900928>
- [31] Jumde, V.R., Petricci, E., Petrucci, C., Santillo, N., *et al.* (2015) Domino Hydrogenation-Reductive Amination of Phenols, a Simple Process to Access Substituted Cyclohexylamines. *Organic Letters*, **17**, 3990-3993. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01842>
- [32] Niemeier, J., Engel, R.V. and Rose, M. (2017) Is Water a Suitable Solvent for the Catalytic Amination of Alcohols? *Green Chemistry*, **19**, 2839-2845. <https://doi.org/10.1039/C7GC00422B>
- [33] Ernst, M., Hoffer, B.W. and Melder, J.-P. (2010) Method for Producing Amines from Glycerol. US Patent No. 20100240894A1.
- [34] Hu, Y., Cao, J., Deng, J., *et al.* (2012) Synthesis of Acetonitrile from Ethanol via Reductive Amination over Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **106**, 127-139. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0415-z>
- [35] Song, S., Qu, J., Han, P., Hulsey, M.J., *et al.* (2020) Visible-Light-Driven Amino Acids Production from Biomass-Based Feedstocks Over Ultrathin Cds Nanosheets. *Nature Communications*, **11**, Article No. 4899. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18532-3>
- [36] Martínez, J.J., Nope, E., Rojas, H., Brijaldo, M.H., *et al.* (2014) Reductive Amination of Furfural over Me/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H (Me: Pt, Ir, Au) Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **392**, 235-240. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.014>
- [37] Liang, G., Wang, A., Li, L., Xu, G., Yan, N. and Zhang, T. (2017) Production of Primary Amines by Reductive Amination of Biomass-Derived Aldehydes/Ketones. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 3050-3054. <https://doi.org/10.1002/anie.201610964>
- [38] Nishimura, S., Mizuhori, K. and Ebitani, K. (2016) Reductive Amination of Furfural toward Furfurylamine with Aqueous Ammonia under Hydrogen over Ru-Supported Catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, **42**, 19-30. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2334-5>
- [39] Komanoya, T., Kinemura, T., Kita, Y., Kamata, K. and Hara, M. (2017) Electronic Effect of Ruthenium Nanoparticles on Efficient Reductive Amination of Carbonyl Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 11493-11499. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04481>