



移动扫码阅读

王雨轩, 国芬芬, 江志成, 等. 生物质废弃物催化制备果糖和乳酸研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(5): 115-126.

WANG Yuxuan, GUO Fenfen, JIANG Zhicheng, et al. Research progress on catalytic preparation of fructose and lactic acid from biomass waste[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(5): 115-126.

生物质废弃物催化制备果糖和乳酸研究进展

王雨轩, 国芬芬, 江志成, 唐傲屹, 梁媛, 孔令照*

(苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)

摘要: 化石能源的巨大消耗和环境意识的提高引发了全球对绿色、低碳和可再生能源的需求。有机固废资源化是实现绿色循环发展的重要内容。生物质废弃物具有存量大、成本低的特点,是解决能源和环境问题的重要可再生材料。作为生物质的主要结构单元,葡萄糖的高效转化利用是生物质废弃物“变废为宝”的关键步骤之一。为推进生物质废弃物向下游化学品高值高质转化,综述了生物质废弃物催化转化的处理过程及其产物特性,并重点总结了生物质主要水解产物葡萄糖催化转化制备果糖及乳酸的研究进展和技术难点。同时,对比了不同催化剂材料和催化条件对葡萄糖生产果糖和乳酸的产率和选择性的影响,分析了不同转化方法的优缺点。针对当前研究领域面临的问题和挑战,提出了重点突破方向,以期为实际有机固废的资源化处理提供指导。

关键词: 有机固废; 生物质; 葡萄糖; 催化; 果糖; 乳酸

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)05-0115-12

Research progress on catalytic preparation of fructose and lactic acid from biomass waste

WANG Yuxuan, GUO Fenfen, JIANG Zhicheng, TANG Aoyi, LIANG Yuan, KONG Lingzhao*

(College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: The massive consumption of fossil energy and growing environmental awareness have driven a global demand for green, low-carbon, and renewable energy. Utilizing organic solid waste resourcing is crucial in achieving green and circular development. Biomass waste, with its abundant supply and low cost, is a valuable renewable material for solving energy and environmental problems. Glucose, the main structure unit of biomass, holds the key to transforming biomass waste into valuable productions through its efficient conversion. To promote the high-value and high-quality conversion of biomass waste downstream, this paper reviews the processing and production characteristics of catalytic conversion of biomass waste. It focuses on summarizing the research progress and technical challenges associated with the catalytic conversion of glucose, the primary product of biomass hydrolysis, to produce fructose and lactic acid. The paper compares the effects of different catalyst materials and reaction conditions on the yield and selectivity of fructose and lactic acid production from glucose, and analyzes the advantages and disadvantages of different conversion methods. Finally, the paper proposes key areas for breakthrough to address the current issues and challenges in the research field, aiming to provide prac-

收稿日期: 2024-04-25

修回日期: 2024-06-13

DOI: 10.20078/j.eep.20240612

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(22278419); 苏州市关键核心技术攻关(社会发展)项目(2023ss06)

作者简介: 王雨轩(1998—), 女, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质水热催化制备化学品。E-mail: 2213022044@post.usts.edu.cn

通讯作者: 孔令照(1980—), 男, 辽宁朝阳人, 教授, 主要研究方向为生物质资源化。E-mail: lizhkong@usts.edu.cn

tical guidance for the resourceful treatment of organic solid waste.

Keywords: Organic solid waste; Biomass; Glucose; Catalysis; Fructose; Lactic acid

0 引言

随着经济高速发展、人口规模日益增大、工业化水平提高以及城市化进程加速,有机固体废弃物的产生量大幅增加。据估计,全球每年产生约110亿t有机固体废弃物,其中城市有机固体废弃物超20亿t,预计到2035年将增长到85亿t左右,而我国农业废弃物中,仅秸秆一项的年产生量就超9.0亿t。这些废弃物若处置不当,将流入海洋或散落于环境,引发温室效应、有毒径流、藻类大量繁殖等系列问题,对生态系统造成严重威胁^[1-2]。

有机固体废弃物主要包括农林业废弃物(作物秸秆、畜禽粪便、林下废弃物等)、工业有机固体废弃物(工业污泥)和城乡生活有机固体废弃物(餐厨垃圾、废塑料、纸张等)等,具有成分复杂、水分含量高、储运难但有机组分的比例高等显著特点^[3]。根据联合国环境规划署(UNEP)统计数据,有机固体废弃物处理与处置贡献了约5%的全球温室气体排放,排放气体以CO₂和CH₄为主。目前有机固废多采用填埋及焚烧等方式处理,会对土壤、地下水和大气等环境产生一系列污染风

险,进而诱发诸多人类健康问题,如心脏病、肺癌、哮喘等呼吸系统疾病^[4]。因此,如何通过有效手段实现大宗典型有机固废的绿色高效处理并资源化利用迫在眉睫。

生物质作为一种典型的有机固体废弃物,在能源需求日益增长的背景下因其经济性和环境友好性而备受瞩目^[5]。生物质可经物理、化学及生物手段制取燃料、化学品和其他材料,已成为碳基产品的重要来源之一^[6]。生物质成分主要包括纤维素、半纤维素和木质素等聚合物,其中纤维素的含量一般为30%~40%,可以通过水解转化为葡萄糖,进而借助化学催化、生物发酵等方式转化为生物基燃料和化学品,从而为低品位的生物质废弃物高值化提供了新的途径。

葡萄糖可通过生物酶法或酸碱催化法异构化得到果糖,同时该过程也是葡萄糖高值化生产其他平台化合物的重要速控步骤之一^[7]。以化学催化生成乳酸为例,葡萄糖先异构化成果糖,果糖通过逆羟醛缩合生成甘油醛和1,3-二羟基丙酮等C₃产物,然后经一系列脱水、水合等反应步骤最终生成乳酸(图1)。

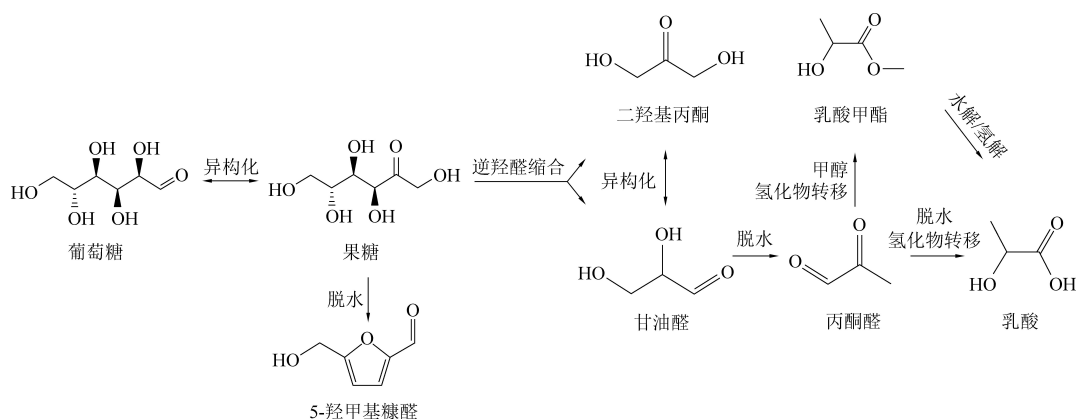


图1 生物质单体葡萄糖催化转化制备果糖和乳酸

Fig. 1 Preparation of fructose and lactic acid by catalytic conversion of glucose from biomass monomers

果糖作为葡萄糖的同分异构体之一,只在少数生物过程中产生,但其化学活性比葡萄糖更高。果糖是可降解塑料、绿色溶剂、生物基润滑油和生物燃料等诸多化学品最重要的前驱体之一,比葡萄糖更容易转化为目标产物,常见的目标产物有5-羟甲基糠醛(HMF)、糠醛和乙酰丙酸等平台化合物。此外,果糖还被广泛应用于食品工业生产

甜味剂、蜂蜜等多种产品^[8]。乳酸作为12大生物基“平台分子”之一,具有广阔的市场需求,已广泛应用于食品、制药、化妆品和化学工业等诸多领域,并且更易于合成其他高附加值化学品^[9]。本文在分析生物质废弃物催化转化制取下游化学品的基础上,重点讨论目前葡萄糖化学催化制备果糖和乳酸的研究进展,并对未来发展提出建议。

1 生物质废弃物催化转化

生物质可以经过水解、脱水、氢解、水合等一系列催化反应过程制取多种平台化学品,所得产物因原料特性、催化剂类型、断键位置、反应途径、反应参数等差异而各不相同,其产物涵盖了酸、醛、醇、酮等不同类型,为生物质高值化利用提供了丰富的途径^[10]。WANG 等^[11]以水生微藻(氯球藻属)为原料,在 200 °C、2 h 条件下利用低成本的商用 H-ZSM-5 催化剂一锅法制备了 HMF,产率高达 48%。微藻生物质降解产生的多糖进一步水解为葡萄糖和甘露糖后,在催化剂的作用下,先在 Lewis 酸位点上异构化为果糖,后在 Brønsted 酸位点上脱水为 HMF。MIAO 等^[12]使用镍基催化剂(Ni-MgO-ZnO)将微藻在 250 °C 下进行水热反应 3 h,得到 1,2-丙二醇和乙二醇等多元醇物质,其总产率高达 41.5%。结果表明,Ni 颗粒在 MgO-ZnO 载体上分散性好、尺寸更小,具有良好的催化活性,且该催化剂对含氮化合物具有耐受性。另外作者还明确了该过程的转化途径。WANG 等^[13]提供纤维素、半纤维素和木质素的 4 种催化转化全景路线图,分析了从木质纤维素中选择性制备各种重要产物的催化反应途径、反应类型和关键步骤。ZHANG 等^[14]解释了生物质原料特性与生物基产物理化性质之间的内在联系,阐明了水热催化在生物质转化中的作用机制,评估了与其他技术结合的水热处理技术生产新型生物基化学品及燃料并实现规模应用的可能性。YAN 等^[15]讨论了纤维素催化转化制取高附加值有机酸的反应过

程,比较了“一锅法”和“两步法”2 种催化转化方法的差异,并提出了催化材料的创新设计,构建基于 C—C 偶联反应的高效催化体系。

纤维素、半纤维素和木质素的有效分离和进一步降解是实现生物质高值化利用和完全利用的重要一环。LIU 等^[16]提出了一种木质纤维素经生物炼制制取呋喃和光热材料的策略,通过使用熔融盐水合物和 γ -戊内酯的双相溶剂体系,实现了纤维素和木质素的高效分离和转化。目前,木质素多以木质素磺酸盐的形式加以利用,半纤维素则通过木糖进一步转化,而纤维素则以葡萄糖为高值化的起点。在纤维素高值化的过程中,实现纤维素高效水解和产物及时分离是关键。HUANG 等^[17]制备了一种改性的硫化氧化石墨烯/聚(醚砜)催化膜反应器,在 0.1 MPa 错流循环模式下,通过调节聚醚砜(PES)膜结构和聚多巴胺(PDA)沉积实现纤维素与水解后小分子产物的高效分离,避免了还原糖产物进一步降解,分离得到的水解产物中总还原糖和葡萄糖的产率分别达到 93.2%和 85.5%。

葡萄糖作为纤维素高值化的起点,可以分别向 C₁~C₆ 化学品转化,这些化学品中包括生物燃料(如生物乙醇、生物柴油和合成气)以及果糖、丁醇、乳酸、甘油、山梨糖醇、丙二醇、琥珀酸和衣康酸等多种高值化合物(图 2)^[18]。WANG 等^[19]以葡萄糖为原料,通过引入强 Brønsted 酸位点制备超高比表面积的多孔碳材料,并经过季铵化反应和离子交换处理合成具有强酸性离子功能化多孔碳(PCN-ILSO₃CF₃)催化剂,该催化剂用于果糖脱

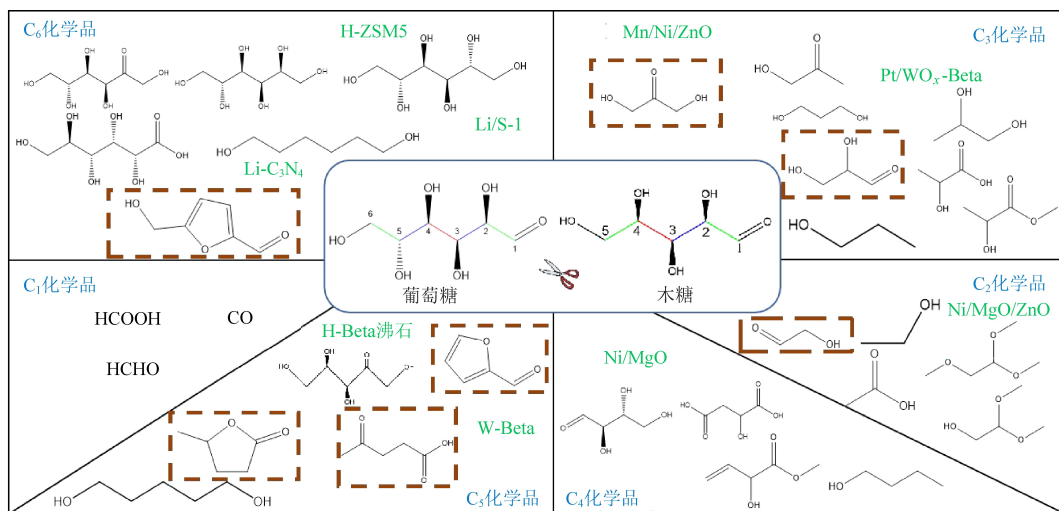


图 2 葡萄糖催化转化制备化学品

Fig. 2 Preparation of chemicals by catalytic conversion of glucose

水生产 HMF,最高 HMF 产率达 95.6%。ZHANG 等^[20]将新型 p-n 型 BiOBr/Zn_x@ SnO_{2-n} 光催化剂用于果糖水热催化选择性生产乳酸,实现了 79.6%的最高乳酸产率。研究发现葡萄糖转化过程的整体调控可分为 2 个步骤,一是调控反应过程实现葡萄糖异构到果糖的转化率,另一步骤是在最优条件下实现果糖的进一步脱水或断键反应,从而提高最终产物的收率和选择性。

2 葡萄糖异构化制备果糖

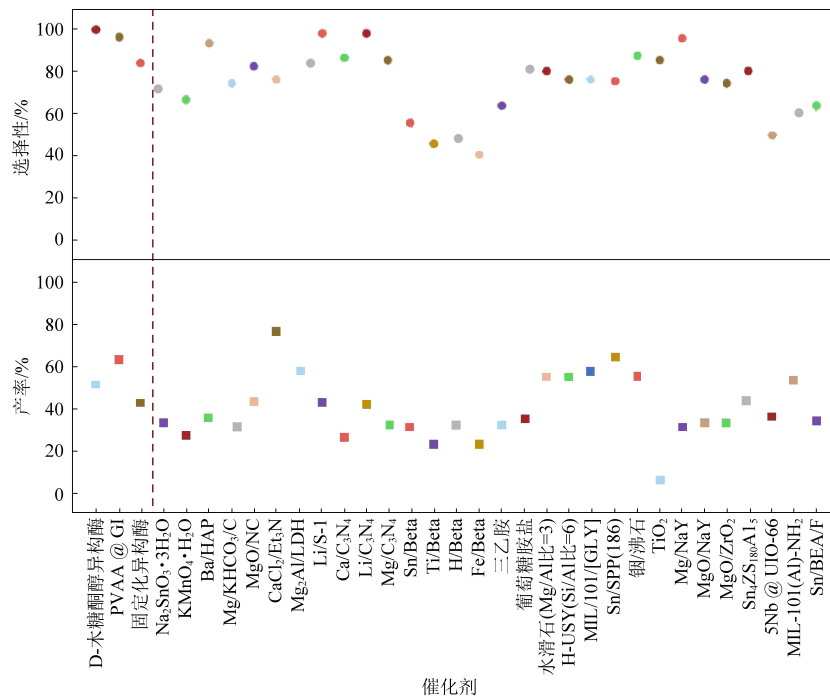
2.1 葡萄糖生物酶法异构化制备果糖

葡萄糖是组成纤维素的主要结构单元,作为最丰富的生物质衍生单糖之一,可转化为一系列高附加值产物。葡萄糖异构化制取果糖的过程被认为是生产生物燃料和平台化学品的核心中间步骤,其制备方法主要有生物酶法和化学法。目前,工业生产果糖的主要途径是使用固定化酶进行葡萄糖异构化。商业酶法生产果糖的收率通常约为 42%^[21]。MA 等^[22]制备了一种可回收的上临界溶液温度(UCST)型 *mVBA-b-P(AAm-co-AN)*@葡萄糖异构酶(PVAA@GI),该酶可利用 4-乙炔基苯硼酸固定底物葡萄糖,以提高生物催化效率,果糖最高收率达 62.8%。另外,该酶可通过温度变化调节其溶解性,在异构化反应过程中可溶,降低温度后呈不溶状态,且具有较强的热稳定性,易

于储存和回收利用。YOU 等^[23]将葡萄糖异构酶 Sweetzyme[®] IT Extra 和 Brønsted 酸催化剂 Amberlyst 36 结合,协同催化葡萄糖异构化和果糖脱水的连续反应,得到了 50.9%的果糖收率和高于 97%的转化率,87.2%的 HMF 收率和 100%的选择性。二甲基亚砜/水体系作为反应溶剂,通过调节反应体系中的含水量和异构化萃取装置中的水循环利用,既能保持异构酶的稳定性,又能提高固体催化剂与溶剂的相容性。生物酶法异构化生产果糖的产率较高,但存在需要维持体系 pH、反应温度可控性差、原料要求纯度高以及酶易失活等缺点,导致反应过程中需要严格控制操作条件,且生物基酶催化剂寿命短、成本高^[24-26]。

2.2 葡萄糖化学法异构化制备果糖

图 3 汇总了部分生物酶和化学催化剂对葡萄糖异构化生产果糖的研究结果^[21-23,26-43]。相比于生物催化,化学催化剂使异构化过程更快速、稳定且工作温度范围更广,使用寿命更长,对杂质的抗性也更高,从而被广泛用于替代生物酶催化剂。根据催化剂与反应物的相态差异可分为均相催化剂和非均相催化剂。ZANDANY 等^[44]用水热法在高锰酸钾(KMnO₄)水溶液中进行葡萄糖异构化,果糖收率和选择性分别为 29.0%、68.0%。ZHU 等^[45]使用 Na₂SnO₃·3H₂O 催化剂在甲醇溶液中进行葡萄糖异构化反应,得到果糖收率和选择性



注: 自左至右: 1~3是生物酶催化剂, 4~30是化学催化剂。

图 3 葡萄糖异构化为果糖的催化剂及其性能

Fig. 3 Catalysts for the isomerisation of glucose to fructose and their effects

分别为31.2%和70.4%。同位素标记实验和动力学分析表明,上述2种均相催化剂在碱性条件下通过质子转移过程降低反应活化能从而实现高效异构化。

研究发现,目前以葡萄糖为底物的化学催化反应多受到反应热力学平衡的限制,致使果糖的最大收率为30%~40%,难以突破生物酶法的收率瓶颈^[22]。GUO等^[21]将CaCl₂和Et₃N耦合形成的Lewis酸-Brønsted碱基对用于葡萄糖到果糖的异构化。该物质破坏了原有的热力学平衡,同时对反应参数进行优化后,果糖收率可达78.0%。其转化途径主要借助分子内氢转移和生成部分烯醇中间体,其中Et₃N与Cl⁻相互作用共同提供了碱性环境,而反应过程中形成的α-呋喃果糖络合物逐渐沉淀,从而促使葡萄糖异构化的平衡向形成果糖的方向移动。

非均相催化效率高于均相催化是由于固相载体表面具有较大的比表面积、孔容以及更多被强化的酸碱活性位点,更易实现葡萄糖的去质子化^[46-47]。HOU等^[8]使用钡改性羟基磷灰石(Ba/HAP)催化剂,在乙醇溶剂中进行葡萄糖异构化反应。葡萄糖在120℃下反应4h可得到35.4%的果糖收率和93.5%的选择性。Ba/HAP催化剂能显著降低Ba²⁺的浸出,钡改性形成的BaCa₆(PO₄)₄O相能显著提高催化剂的稳定性。另外,由于稳定性的提高,有机物的积累减少使晶体结构变化可控,催化剂煅烧后可完全恢复活性,回收率高达98.6%。KANG等^[48]制备了Mg-K-生物炭双金属催化剂应用于葡萄糖异构化,在100℃下催化30min得到36.7%的果糖收率和74.5%的选择性。Mg与K₂CO₃活性位点的协同作用提高了反应体系的pH,诱导H₂O电离形成大量OH⁻,进而实现葡萄糖的去质子化。HOU等^[49]研究发现将MgO掺入氮掺杂碳中能通过精准调控其对葡萄糖和果糖的吸附和解吸,使葡萄糖异构化反应的平衡向果糖方向转变进而提高果糖产率。结果表明,MgO/NC-700催化剂在90℃下反应2h获得42.9%的果糖收率和81.4%的选择性,其异构化主要通过质子转移机制进行。SUN等^[50]以单晶Beta纯硅沸石为基体保护性脱硅时,加入铟(In)合成了一种单晶分子筛催化剂。葡萄糖(质量分数33.0%)在甲醇溶剂中进行异构化-糖苷化的串联反应后,最终水解得到54.9%的果糖产率和89.1%的选择性。该分子筛催化剂具有酸碱双活性位点,串联反应在一定程度上减少了因果糖积

累所引起的降解等副反应发生。

WANG^[46]和ZHANG等^[47]分别制备了结晶氮化碳(CN)和双功能聚合红碳氮化物(PRCN)的光催化剂,在光照条件下异构化反应获得果糖选择性分别达到60.0%和58.0%。研究表明,通过添加光场、微波场等方式向反应过程供能,促进催化剂表面电荷的瞬态再分配,从而形成瞬时Lewis酸碱位点作用于葡萄糖异构化。

以上常规化学催化法进行的葡萄糖异构化反应温度较高、反应时间较长且选择性较差,以生物酶催化法为参照,发展低温水热催化过程是葡萄糖化学催化异构制备果糖的研究方向之一。ZHANG等^[51]开发了一种弱碱性Li/S-1催化剂,该催化剂在反应温度为50℃时,葡萄糖异构化反应1h得到40.7%的果糖收率和99.9%的选择性。该反应同时实现了高选择性和低反应温度,其内在机制是Li/S-1催化剂的[Si—O—Li]基团被H₂O活化,在[Si—O—Li]作用下葡萄糖去质子化所生成的烯醇中间体发生H-D交换和质子转移。LIU等^[52]利用Li负载的C₃N₄催化剂,在50℃下水热反应1h催化葡萄糖异构化得到99.5%的高选择性和40.3%的果糖收率,如图4所示。其主要原因在于稳定的Li—N键增强了催化剂的碱性,N₆-Li-H₂O活性位改变了局部电子结构,加强了葡萄糖异构化为果糖过程中的去质子化进程,使得整个过程呈现典型的碱催化特性。综上所述,借助生物酶催化葡萄糖异构的反应条件温和且产物选择性高,但难以突破相应的反应平衡限制。对于非均相催化而言,果糖选择性提升的同时因温度升高产生一系列副产物,从而不利于后续产物分离。因此,在考虑借助溶剂、微波和光照等外场协同作用的同时,如何将生物酶催化与化学催化有机结合,提高葡萄糖到果糖的转化效率是异构化反应的未来发展途径之一。

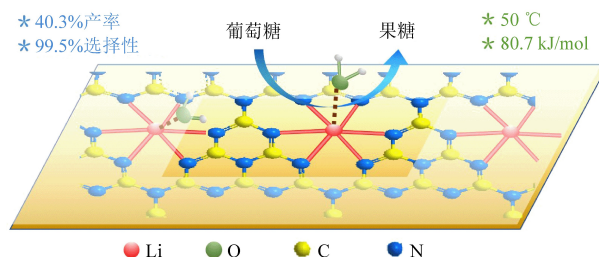


图4 Li-C₃N₄催化葡萄糖异构化产果糖^[52]

Fig. 4 Fructose production by Li-C₃N₄ catalysed glucose isomerisation^[52]

3 葡萄糖催化转化制备乳酸

乳酸(Lactic Acid, LaA)、琥珀酸和乙酰丙酸等碳水化合物衍生的有机羧酸被美国能源部列为重要的平台化学品。其中 LaA 既是重要的生物质衍生有机酸,又是生产多种重要化学品的关键中间体^[20, 53]。LaA 广泛应用于食品、制药、化妆品、纺织品、皮革和日用化学品等各行业^[54],还可用于生产聚乳酸(PLA)。PLA 被认为是最有望取代石油基塑料的生物基材料,在制药和现代医疗中存在巨大的应用潜力^[55]。近年来,全球的乳酸市场需求每年增长 16.2%,预计到 2025 年将增至 1 960 万 t,应用前景广阔^[56]。

3.1 微生物发酵法制备乳酸

LaA 可通过碳水化合物发酵生产或通过葡萄糖化学合成法生产。目前约 90% 乳酸的生产方法是微生物发酵法^[20, 57],通过乳酸菌、乳球菌和根霉菌种等乳酸发酵细菌将葡萄糖等糖类发酵转化为 LaA^[53-54]。MANANDHAR 等^[58]分别对细菌、真菌

和酵母等 3 种乳酸生产原料的工艺过程进行了技术经济评价,其中利用酵母生产 LaA 乳酸的成本最低,因为酵母可以在保证高乳酸产量的同时在低 pH 下存活。ZHANG 等^[59]利用硫酸预处理玉米秸秆后,对其中的纤维素和半纤维素进行酶解,得到的葡萄糖和木糖等可发酵单糖,随后在含多种乳酸发酵酶的生物反应器中生产 LaA。研究结果表明,在固含量为 35% 条件下,LaA 产量可达 144.7 g/L,且纯度较高。微生物发酵法制备 LaA 低温操作、选择性高,但大多存在反应慢、菌种成本高、时空产量低和后续处理复杂等缺点^[60]。

3.2 化学合成法制备乳酸

葡萄糖化学合成法生产 LaA 具有效率高、选择性好、产量高等优点^[61]。化学催化葡萄糖转化为 LaA 的反应路线:葡萄糖异构化为果糖,果糖发生反羟醛反应生成二羟基丙酮和 γ -亚麻酸,再经过一系列脱水及异构等反应生成 LaA。表 1 汇总了不同催化剂在不同条件下化学转化生产 LaA 的反应。在早期研究中,化学合成法生产 LaA 使用

表 1 不同催化体系下葡萄糖转化为乳酸

Table 1 Conversion of glucose to lactic acid in different catalytic systems

催化剂	葡萄糖转化率/%	乳酸产率/%	反应条件	参考文献
RuO _x /MoS ₂	96.6	54.3	120 °C, 1 MPa O ₂ , 2 h	[63]
g-C ₃ N ₄	100.0	100.0	室温光照, 1 mol/L KOH, 3 h	[64]
CuO@CS-H	98.2	54.2	60 °C, 1 h	[65]
Cu _x SnSO@GO	86.1	83.6	40 °C, 5 h	[66]
Mg-MOF-74	100.0	35.0	220 °C, 6 h	[67]
MOF-808	76.6	99.0	190 °C, 1 h, 0.5 MPa N ₂	[68]
UiO-66	97.2	33.7	190 °C, 1 h, 0.5 MPa N ₂	[68]
γ -Al ₂ O ₃	>99.0	34.0	160 °C, 0.5 MPa Ar, 6 h	[69]
ZIF-8	98.1	19.8	160 °C, 20 h	[70]
ZSM-5	99.8	72.4	200 °C, 2 MPa N ₂ , 30 min	[71]
CNT/LDHs	98.5	88.6	65 °C, 1 MPa N ₂ , 辐照 2 h	[72]
Y ₂ O ₃ /SiO ₂	96.0	45.0	200 °C, 1 MPa Ar, 30 min	[73]
Fe-Sn-Beta	100.0	67.0	220 °C, 2 MPa N ₂ , 30 min	[74]
Pb-Sn-Beta	>99.0	52.0	190 °C, 2 h	[75]
In-Sn-Beta	100.0	53.0	190 °C, 2 h	[76]
Sn-Er-Beta	90.0	71.2	200 °C, 2 h	[77]
GVL/Sn-Beta	100.0	74.0	200 °C, 4 MPa N ₂ , 30 min	[78]
Mg-Sn-Beta-H	90.0	59.8	190 °C, 2 h	[61]
Y-Beta	100.0	49.2	220 °C, 2 MPa N ₂ , 30 min	[79]
Li-S1-Sn-Beta	92.0	33.1	90 °C, 0.1 MPa N ₂ , 1 h	[80]
Sn-Beta	98.0	67.1	200 °C, 4 MPa He, 30 min	[81]

的均相碱催化剂主要为 NaOH、Ca(OH)₂ 等,但该方法后续需酸化处理且易腐蚀设备,成本较高^[53]。CAO 等^[62]在不同条件下使用多种过渡金属硫酸盐(Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺和 Zn²⁺)分别对木糖、葡萄糖和纤维素 3 种原料进行催化转化制备乳酸,并对比分析了其催化性能。在这些催化剂中,Zn²⁺和 Ni²⁺对 3 种原料的催化转化效率较高,而 Cu²⁺和 Fe³⁺在高温下转化葡萄糖和纤维素转 LaA 的效率较高。此外,Cu²⁺和 Fe³⁺在 200 °C 时可加速纤维素水解为葡萄糖。这些过渡金属硫酸盐在转化木糖时能逐渐降低其对乳糖的催化屏障,进而优化生产乳酸的选择性;在羟基丙酮和甘油醛进一步脱水生成丙酮醛(生产乳酸的重要中间体)的过程中起明显促进作用。另外,这些过渡金属硫酸盐在葡萄糖和纤维素转化时也可以改变水热转化的选择性。LI 等^[63]借助 CaO 合成了 RuO_x/MoS₂ 催化剂,在 120 °C 和 1 MPa O₂ 的条件下间歇催化反应 2 h,实现了 96.6% 的葡萄糖转化率和 54.3% 的乳酸选择性。研究表明,CaO 与 RuO_x 首先将葡萄糖催化异构化为果糖,随后通过逆羟醛缩合反应生成二羟基丙酮和甘油醛,最后将甘油醛通过脱水和水化反应转化为乳酸。

由于非均相催化剂与底物的可接触性和传质效率不如均相催化剂,导致其催化效率相对较低,但反应过程相对绿色,不易产生污染,易分离,因此也成为了未来催化制备乳酸的主要研究方向。YANG 等^[66]将 Cu 和 Sn 2 种金属与 SnSO@GO 气凝胶掺杂制备成具有良好光催化性能的 Cu_xSnSO@GO 气凝胶光催化剂,在 80 °C 下反应 5 h 后得到了 86.1% 的乳酸选择性。在热催化过程中 Cu(II) 和 Sn(IV) 协同作用可为光催化过程积累果糖。Cu_xSnSO@GO 气凝胶的带状结构和形貌具有优异的可见光吸收性能,其 Cu_xSnS₂/SnO₂ Z 型异质结能高效选择性裂解 C3—C4 键,从而促进后续三糖向乳酸的转化。YE 等^[72]使用碳纳米管/层状双氢氧化物复合催化剂(CNT/LDHs)在光照及碱性条件下加热至 60 °C 反应得到乳酸收率为 88.6%,选择性为 90.0%。LDHs 催化葡萄糖异构化过程中,OH⁻集中在 LDHs 外表面形成强碱位点催化后续的级联反应,而碳纳米管在光照下作为加热中心为催化转化过程提供热量,进一步提高催化活性。ZHAO 等^[64]直接用石墨氮化碳(g-C₃N₄)光催化剂在室温、浓碱条件下反应 3 h 实现葡萄糖 100% 转化,乳酸收率也接近 100%。研究

表明,反应溶液的碱度与葡萄糖转化为乳酸的过程密切相关,高 pH 能降低丙酮醛转化的反应能垒,从而提高生产乳酸的效率。

3.3 Sn-Beta 催化剂制备乳酸

BEA 型锡硅酸盐沸石(Sn-Beta)是最先进的催化单糖和二糖转化为乳酸的多功能固体路易斯酸催化剂^[82],是将 Beta 分子筛中的 Al 原子置换为 Sn 原子后获得。Sn-Beta 分子筛催化剂具有良好的催化活性和稳定性,且合成方法绿色高效,作为非均相沸石催化剂被广泛研究。SUN 等^[81]采用油浴加热快速合成的方法,在 140 °C 时,仅需 36 h 即可合成晶化性能良好的 Sn-Beta 分子筛,在温度为 200 °C、反应时间为 30 min 时,葡萄糖水热催化转化乳酸的最高收率达到 67.1%。ZHANG 等^[83]以水热合成的 Sn-Beta 催化木糖制取乳酸,木糖转化率和乳酸收率分别为 99.7% 和 70.0%,借助¹³C 标记示踪证实存在乙醇醛(C₂)→赤藓糖(C₄)→乳酸(C₃)这条新的乳酸生成途径。ZHAO 等^[78]引入了质量分数 2.0% 戊内酯(GVL)形成戊内酯与水的混合相溶剂,并在该溶剂中使用 Sn-Beta 沸石催化剂,以葡萄糖为原料,在 200 °C、4 MPa N₂ 的条件下反应 30 min 得到乳酸产率为 72.0%,而在纯水相条件下为 60.1%。GVL 与葡萄糖竞争获取 Sn 活性吸附位点抑制葡萄糖异构化为果糖从而防止碳沉积。XIA 等^[61]将 MgO 碱性前驱体作为催化活性成分,加入 Sn-Beta 沸石中形成双金属催化活性位点,并通过 MgO 的腐蚀作用在沸石中构建了分层结构,成功制备了 Mg-Sn-Beta-H 沸石催化剂。结果表明,在 190 °C、2 h 条件下得到 62.7% 的乳酸收率且催化剂保持了良好的水热稳定性。其中 Mg 的引入和层次结构的产生使葡萄糖异构化速率变缓,从而控制果糖的释放,防止其快速碳化形成腐殖质,有利于抑制副反应的发生,且对后续果糖逆羟醛缩合反应也具有较好的催化性能。

研究发现,葡萄糖到乳酸的转化过程所需温度普遍较高且反应时间较长。研究者探索新型的催化剂材料或在反应体系外部叠加光场、微波场等条件以降低整体反应温度。LIU 等^[84]采用同晶置换法制备了 Sn-Beta 催化剂,并且在 180 °C 下分别利用常规加热和微波加热进行葡萄糖到乳酸的转化反应,在 2 个体系下乳酸最高收率(质量分数)分别为 50.6% 和 68.3%,实现了低温微波加热条件下更高的乳酸收率。这是因为微波加热改变

了果糖的互变异构平衡,极性更小的吡喃型果糖比例增加,影响了葡萄糖异构化反应,逆向异构化增强果糖瞬时浓度的同时减少了副反应的发生,图5为微波场下 Sn-Beta 催化葡萄糖转化为乳酸的反应平衡调控图。另外,Sn-Beta 沸石催化剂与 Fe、Pb、In、Er、Mg 等金属结合制备的双金属催化剂在葡萄糖催化转化制备乳酸的反应过程中均得到了较高的葡萄糖转化率和乳酸产率^[70-75]。咎逸凡^[53]自主设计了 Sn-Beta/甲酸双功能催化剂,利用水热催化富糖微藻制备乳酸。在 210 °C 下反应 2 h 实现 100% 葡萄糖转化率并得到高达 83.0% 的乳酸收率。作者提出了甲酸诱导的微藻“缓释”水解概念。甲酸的加入使微藻细胞壁逐渐被破坏并缓慢释放出葡萄糖,体系内的葡萄糖浓度在反应时间内维持在相对稳定且适中的水平,较低的葡萄糖浓度不仅有利于 Sn-Beta 分子筛的有效接触,避免其生成 5-HMF,同时还可大大降低其发生自团聚的概率。YE 等^[79]合成钇(Y)改性硅质沸石催化剂并在 220 °C、30 min 条件下将纤维素转化为乳酸,收率为 49.2%。同时,研究表明钇使反应过程中 Lewis 酸度增加,从而有效抑制了其他衍生物的生成。ZHANG 等^[80]将 Li/S-1 和 Sn-Beta 2 种催化剂物理混合用于水环境下葡萄糖到乳酸的转化反应,在 90 °C、常压条件下,获得了 33.1% 的乳酸产率。这归因于 Li/S-1 催化剂在水中进行的碱催化葡萄糖得到烯醇中间体,而 Sn 与烯醇中间体具有强吸附性,可有效促进生成乳酸,并

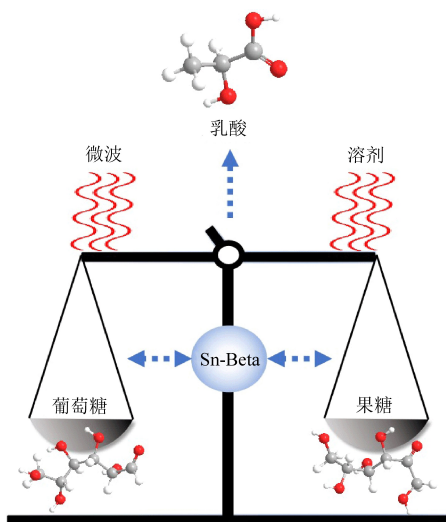


图5 微波场下 Sn-Beta 催化葡萄糖转化为乳酸的反应平衡调控^[84]

Fig. 5 Reaction equilibrium regulation of Sn-Beta-catalyzed conversion of glucose to lactate under microwave field^[84]

抑制副产物的产生。

综上所述,葡萄糖水热催化制备乳酸的关键在于如何调控催化剂的酸碱平衡,从而有效控制异构化与逆羟醛缩合过程,使果糖与催化剂活性组分进行有效接触,提高乳酸的选择性并降低副反应的发生。就 Sn-Beta 催化剂而言,不同溶剂、外场条件和助剂的引入有望有效地提升催化剂的活性,从而进一步增强葡萄糖水热催化制取目标产物乳酸的选择性。

4 结论与展望

作为典型的有机固体废弃物,生物质及其废弃物催化转化制备果糖、乳酸等重要的含氧化学品是生物质废弃物资源化利用的重要途径之一,符合当下“双碳”目标需求和可持续发展理念。作为唯一的可再生的含碳资源,生物质分布广泛且廉价易得,具有极大的发展潜力和市场前景。然而目前生物质废弃物资源化的研究多处于实验室或者中试阶段,后续的研究重点应关注以下方面。

(1) 生物质多通过相应平台化合物向下游转化生成高附加值化学品,所以木质素、纤维素和半纤维素高效分离是提升下游产品品质的关键所在。同时对产物本身的高附加值和纯度也提出了更高的要求。因此需要根据市场需求设计反应路线,创新生物质组分分离的技术和理论,建立绿色可行的有效分离策略,并建立系统的产物分离和纯化手段,以提高转化过程的经济性。

(2) 规模化制取化学品,尤其是含氧化学品,遵循转化过程中的“用氧”原则,从而提升原子经济性。因此需加强温和且非临氢的转化手段和方法的开发,尤其是创新设计高活性和稳定性的催化剂。

(3) 反应器的创新设计也是生物质催化转化的重要一环。在提升生物质、催化剂和助剂等有效接触反应的同时,设计开发高效的生物质运输、反应和分离的集群反应器。

(4) 针对生物质完全利用的转化需求,需要将生物、物理、化学等不同转化途径相互组合衔接进行技术集成,形成预处理、转化、分离等一体化解决方案。

参考文献 (References):

- [1] MA Zherui, WANG Jiangjiang, FENG Yingsong, et al. Supercritical water gasification of organic solid waste: H₂ yield and cold gas efficiency optimization considering modeling

- uncertainties [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(79): 30702–30717.
- [2] LECLERC H O, PAGE J R, TOMPSETT G A, et al. Emergent chemical behavior in mixed food and lignocellulosic green waste hydrothermal liquefaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6): 2427–2439.
- [3] 张子杭, 许丹, 胡艳军, 等. 机器学习在有机固废全链条处置中的应用进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(1): 184–193.
- ZHANG Zihang, XU Dan, HU Yanjun, et al. Application progress of machine learning in the whole chain disposal of organic solid waste [J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(1): 184–193.
- [4] AZIZ M, DARMAWAN A, JUANGSA F B. Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(68): 33756–33781.
- [5] YE Lian, ZHANG Jianliang, XU Runsheng, et al. Gasification of organic solid waste for syngas: Physicochemical and conversion mechanism investigation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 49: 384–397.
- [6] ABDULYEKEEN K A, UMAR A A, PATAH M F A, et al. Torrefaction of biomass: Production of enhanced solid biofuel from municipal solid waste and other types of biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 150: 111436.
- [7] 项小燕, 危依, 裴宝有, 等. 碱性离子液体协同配合剂催化葡萄糖异构化制备果糖 [J]. *化工学报*, 2020, 71(1): 290–296.
- XIANG Xiaoyan, WEI Yi, PEI Baoyou, et al. Efficient isomerization of glucose to fructose co-catalyzed with basic ionic liquid and sodium borate [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(1): 290–296.
- [8] HOU Qidong, LAIQ UR REHMAN M, BAI Xinyu, et al. Enhancing the reusability of hydroxyapatite by Barium modification for efficient isomerization of glucose to fructose in ethanol [J]. *Fuel*, 2023, 338: 127308.
- [9] XIA Meng, SHEN Zheng, XIAO Shaoze, et al. Synergistic effects and kinetic evidence of a transition metal–tin modified beta zeolite on conversion of miscanthus to lactic acid [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 583: 117126.
- [10] 咎逸凡, 张彦飞, 赵新鹏, 等. 原生生物质水热炭化制备碳材料及其应用 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2020, 40(4): 70–79.
- ZAN Yifan, ZHANG Yanfei, ZHAO Xinpeng, et al. Preparation and application of carbon materials from primary biomass by hydrothermal carbonization [J]. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2020, 40(4): 70–79.
- [11] WANG J J, TAN Z C, ZHU C C, et al. One-pot catalytic conversion of microalgae (*Chlorococcum* sp.) into 5-hydroxymethylfurfural over the commercial H-ZSM-5 zeolite [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(2): 452–460.
- [12] MIAO G, ZHU C C, WANG J J, et al. Efficient one-pot production of 1,2-propanediol and ethylene glycol from microalgae (*Chlorococcum* sp.) in water [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(4): 2538–2544.
- [13] WANG Shenyu, CHENG Aohua, LIU Fanhua, et al. Catalytic conversion network for lignocellulosic biomass valorization: A panoramic view [J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2023, 1(2): 188–206.
- [14] ZHANG Bei, BISWAL B K, ZHANG Jingjing, et al. Hydrothermal treatment of biomass feedstocks for sustainable production of chemicals, fuels, and materials: Progress and perspectives [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(11): 7193–7294.
- [15] YAN Wubin, GUAN Qingqing, JIN Fangming. Catalytic conversion of cellulosic biomass to harvest high-valued organic acids [J]. *iScience*, 2023, 26(10): 107933.
- [16] LIU Chao, WANG Kui, ZHAO Xinpeng, et al. Integrated lignocellulosic biorefinery for efficient production of furans and photothermal materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139688.
- [17] HUANG Lilan, LI Jinwei, HAN Jin, et al. Robust fabrication of sulfonated graphene oxide/poly(ether sulfone) catalytic membrane reactor for efficient cellulose hydrolysis and product separation [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 393: 130138.
- [18] DENG Weiping, FENG Yunchao, FU Jie, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(1): 10–114.
- [19] WANG Xudong, DENG Qingbo, ZHANG Yi, et al. Efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by acidic ion-functionalized porous carbon solid acid [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, 49(4): 1369–1386.
- [20] ZHANG Yuhang, YANG Shaocong, WANG Zhen, et al. High selective conversion of fructose to lactic acid by photocatalytic reforming of BiOBr/Zn_x@SnO_{2-n} in alkaline condition [J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 843–857.
- [21] GUO Zhaohui, PEDERSEN C M, CHANG Honghong, et al. Highly efficient production and purification of fructose via glucose isomerization by calcium chloride and triethylamine [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(16): 6297–6305.
- [22] MA Xinnan, HUANG Wenrui, SONG Yongqing, et al. Novel recyclable UCST-type immobilized glucose isomerase biocatalyst with excellent performance for isomerization of glucose to fructose [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(43): 13959–13968.
- [23] YOU Li, LIU Tongxin, LIU Dehua, et al. Efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural by synergistic catalysis of enzymes and chemical catalysts towards potential large-scale continuous operation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141552.
- [24] PAUL C, HANEFELD U, HOLLMANN F, et al. Enzyme engineering for biocatalysis [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 555: 113874.
- [25] ZHANG Libo, DENG Bailian, LI Nan, et al. Isomerization of glucose into fructose with homogenous amine-type base catalysts: Amine structure, chain length, and kinetics [J]. *Biore-*

- sources and Bioprocessing, 2019, 6(1): 35.
- [26] RAHAMAN M S, TULAPHOL S, HOSSAIN A, et al. Aluminum-containing metal-organic frameworks as selective and reusable catalysts for glucose isomerization to fructose[J]. ChemCatChem, 2022, 14(16): e202200129.
- [27] BHOSALE S H, RAO M B, DESHPANDE V V. Molecular and industrial aspects of glucose isomerase[J]. Microbiological Reviews, 1996, 60(2): 280-300.
- [28] CHEN S S, TSANG D C W, TESSONNIER J P. Comparative investigation of homogeneous and heterogeneous Brønsted base catalysts for the isomerization of glucose to fructose in aqueous media [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118126.
- [29] CARRAHER J M, FLEITMAN C N, TESSONNIER J P. Kinetic and mechanistic study of glucose isomerization using homogeneous organic Brønsted base catalysts in water[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(6): 3162-3173.
- [30] KARÁDI K, NGUYEN T T, ÁDÁM A A, et al. Structure-activity relationships of LDH catalysts for the glucose-to-fructose isomerisation in ethanol [J]. Green Chemistry, 2023, 25(14): 5741-5755.
- [31] MOLINER M, ROMÁN LESHKOV Y, DAVIS M E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(14): 6164-6168.
- [32] YABUSHITA M, SHIBAYAMA N, NAKAJIMA K, et al. Selective glucose-to-fructose isomerization in ethanol catalyzed by hydrotalcites [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(3): 2101-2109.
- [33] SARAVANAMURUGAN S, PANIAGUA M, MELERO J A, et al. Efficient isomerization of glucose to fructose over zeolites in consecutive reactions in alcohol and aqueous media [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(14): 5246-5249.
- [34] GUO Qiang, REN Limin, KUMAR P, et al. A chromium hydroxide/MIL-101(Cr) MOF composite catalyst and its use for the selective isomerization of glucose to fructose [J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2018, 57(18): 4926-4930.
- [35] REN Limin, GUO Qiang, KUMAR P, et al. Self-pillared, single-unit-cell Sn-MFI zeolite nanosheets and their use for glucose and lactose isomerization[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(37): 10848-10851.
- [36] LAIQ U R REHMAN M, HOU Qidong, BAI Xinyu, et al. Regulating the alkalinity of carbon nitride by magnesium doping to boost the selective isomerization of glucose to fructose [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(6): 1986-1993.
- [37] GRAÇA I, IRURETAGOYENA D, CHADWICK D. Glucose isomerisation into fructose over magnesium-impregnated NaY zeolite catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 434-443.
- [38] XU Siqian, ZHANG Lei, XIAO Kehao, et al. Isomerization of glucose into fructose by environmentally friendly Fe/ β zeolite catalysts[J]. Carbohydrate Research, 2017, 446: 48-51.
- [39] KUMAR KAR A, SRIVASTAVA R. Improving the glucose to fructose isomerization via epitaxial-grafting of niobium in UIO-66 framework[J]. ChemCatChem, 2022, 14(17): e202200721.
- [40] GAUTAM R, PAL P, SARAVANAMURUGAN S. Enhanced catalytic activity of modified ZSM-5 towards glucose isomerization to fructose[J]. ChemPlusChem, 2023, 88(1): e202200299.
- [41] TAKAGAKI A, JUNG J C, HAYASHI S. Solid Lewis acidity of boehmite γ -AlO(OH) and its catalytic activity for transformation of sugars in water[J]. RSC Advances, 2014, 4(82): 43785-43791.
- [42] RABEE A I M, LE S D, HIGASHIMINE K, et al. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2, 5-furandicarboxylic acid over gold stabilized on zirconia-based supports [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(18): 7150-7161.
- [43] EOM I Y, LEE S, HWANG S Y, et al. Versatile post-synthetic Sn incorporation into hierarchically porous BEA zeolite for glucose isomerization in 1-butanol [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 307: 110524.
- [44] ZANDANY A, KUMAR V B, GEDANKEN A. Facile molecular catalysis for isomerization of glucose to fructose using KMnO_4 in water[J]. ChemistrySelect, 2020, 5(10): 2913-2917.
- [45] ZHU Ping, MEIER S, RIISAGER A. Stannate-catalysed glucose-fructose isomerisation in alcohols [J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12(17): 5332-5338.
- [46] WANG Jiu, ZHAO Heng, ZHU Bicheng, et al. Solar-driven glucose isomerization into fructose via transient Lewis acid-base active sites [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(19): 12170-12178.
- [47] ZHANG Hongguang, ZHAO Heng, ZHAI Shixiong, et al. Electron-enriched Lewis acid-base sites on red carbon nitride for simultaneous hydrogen production and glucose isomerization [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 316: 121647.
- [48] KANG Xiheng, YOU Zi, PENG Jian, et al. Synthesis of Mg-K-biochar bimetallic catalyst and its evaluation of glucose isomerization[J]. Biochar, 2023, 5(1): 56.
- [49] HOU Qidong, REHMAN M L U, BAI Xinyu, et al. Incorporation of MgO into nitrogen-doped carbon to regulate adsorption for near-equilibrium isomerization of glucose into fructose in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 342: 123443.
- [50] SUN Pengyao, WANG Haiyong, WANG He, et al. Acid-base cascades in zeotype single crystal for sugar conversion[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2024, 63(10): e202318750.
- [51] ZHANG Yanfei, LIU Wang, ZHAO Xinpeng, et al. Water-induced efficient isomerization of glucose into fructose over the

- lithium loaded silicalite-1 catalyst at 50 °C [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(9): 3449–3452.
- [52] LIU Wang, ZHANG Yanfei, SUN Mengya, et al. Li-promoted C_3N_4 catalyst for efficient isomerization of glucose into fructose at 50 °C in water [J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(9): 1419–1426.
- [53] 笱逸凡. 基于双功能催化剂的富糖微藻水热催化制备乳酸和5-羟甲基糠醛研究[D]. 上海: 上海大学, 2019: 29–51.
- ZAN Yifan, Preparation of lactic acid and 5-hydroxymethylfurfural by hydrothermal catalysis of sugar-rich microalgae based on bifunctional catalyst [D]. Shanghai: Shanghai University, 2019: 29–51.
- [54] SONG Y, MASKEY S, LEE Y G, et al. Optimizing bioconversion processes of rice husk into value-added products: D-psicose, bioethanol, and lactic acid [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 395: 130363.
- [55] XU Shuguang, HE Ting, LI Jianmei, et al. Enantioselective synthesis of D-lactic acid via chemocatalysis using MgO: Experimental and molecular-based rationalization of the triose's reactivity and preliminary insights with raw biomass [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120145.
- [56] MA Hongfei, TINGELSTAD P, CHEN De. Lactic acid production by catalytic conversion of glucose: An experimental and techno-economic evaluation [J]. *Catalysis Today*, 2023, 408: 2–8.
- [57] XU Shuguang, XIAO Yuan, LI Jianmei, et al. Oligomer-first mechanism in the transformation of biomass derivatives selectively to produce D-lactic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134359.
- [58] MANANDHAR A, SHAH A. Techno-economic analysis of bio-based lactic acid production utilizing corn grain as feedstock [J]. *Processes*, 2020, 8(2): 199.
- [59] ZHANG Yuwei, XU Zhaoxian, LU Minrui, et al. High titer (> 200 g/L) lactic acid production from undetoxified pretreated corn stover [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 388: 129729.
- [60] MA Jiliang, LI Yancong, JIN Dongnv, et al. Reasonable regulation of carbon/nitride ratio in carbon nitride for efficient photocatalytic reforming of biomass-derived feedstocks to lactic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299: 120698.
- [61] XIA Meng, SHEN Zheng, XIAO Shaoze, et al. Synergistic effects of bimetal and hierarchical structures in Mg-Sn-Beta-H zeolites for lactic acid synthesis from biomass-derived carbohydrates [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(13): 3974–3986.
- [62] CAO Xuefei, PENG Xinwen, SUN Shaoni, et al. Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 118: 44–51.
- [63] LI Zongling, WU Pengfei, PANG Jifeng, et al. Catalytic conversion of sugars into lactic acid via a RuO_x/MoS_2 catalyst [J]. *Catalysts*, 2023, 13(3): 545.
- [64] ZHAO Heng, WANG Xiao, WU Xingxing, et al. Exploration of optimal reaction conditions on lactic acid production from glucose photoreforming over carbon nitride [J]. *Resources Chemicals and Materials*, 2023, 2(2): 111–116.
- [65] LI Yancong, MA Jiliang, JIN Dongnv, et al. Copper oxide functionalized chitosan hybrid hydrogels for highly efficient photocatalytic-reforming of biomass-based monosaccharides to lactic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120123.
- [66] YANG Shaocong, WANG Zhen, LI Pingping, et al. Developing of $Cu_xSnSO@GO$ aerogels used as highly efficient catalysts for cellulose transform to lactic acid under the synergy of Cu-Sn thermocatalysis and photocatalysis processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145716.
- [67] LU Xilei, WANG Lixin, LU Xiuyang. Catalytic conversion of sugars to methyl lactate over Mg-MOF-74 in near-critical methanol solutions [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 110: 23–27.
- [68] BOONMARK S, PONCHAI P, ADPAKPANG K, et al. Valorizing natural-abundant glucose to lactic acid using a MOF-808 catalyst under green hydrothermal conditions [J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(37): 4890–4893.
- [69] YAMAGUCHI S, YABUSHITA M, KIM M, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to methyl lactate by acid-base bifunctional $\gamma-Al_2O_3$ [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8113–8117.
- [70] MURILLO B, ZORNOZA B, DE LA IGLESIA O, et al. Chemocatalysis of sugars to produce lactic acid derivatives on zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 334: 60–67.
- [71] XIAO Yuan, LIAO Shengqi, XU Shuguang, et al. Selective transformation of typical sugars to lactic acid catalyzed by dealuminated ZSM-5 supported erbium [J]. *Renewable Energy*, 2022, 187: 551–560.
- [72] YE Xin, SHI Xiaoyu, ZHONG Heng, et al. Photothermal strategy for the highly efficient conversion of glucose into lactic acid at low temperatures over a hybrid multifunctional multi-walled carbon nanotube/layered double hydroxide catalyst [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(2): 813–822.
- [73] HATA Daichi, AIHARA T, MIURA H, et al. Lactic acid production from glucose over Y_2O_3 -based catalysts under base-free conditions [J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2021, 64(5): 280–292.
- [74] CAI Qiang, YUE Xiaoyang, DONG Wensheng. Hierarchical Fe-Sn/Beta catalyzes the conversion of glucose to methyl lactate [J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(5): 1315–1324.
- [75] XIA Meng, DONG Wenjie, GU Minyan, et al. Synergistic effects of bimetal in modified beta zeolite for lactic acid synthesis from biomass-derived carbohydrates [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(16): 8965–8975.
- [76] XIA Meng, DONG Wenjie, SHEN Zheng, et al. Efficient pro-

- duction of lactic acid from biomass – derived carbohydrates under synergistic effects of indium and tin in In-Sn-beta zeolites[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(10): 5327–5338.
- [77] DONG Wenjie, CAI Ao, WU Sui, et al. Study on preparation of Sn-Er-beta zeolite and its catalysis of glucose to lactic acid [J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(8): 4747–4755.
- [78] ZHAO Xinpeng, ZHOU Zhimin, LUO Hu, et al. γ -valerolactone-introduced controlled-isomerization of glucose for lactic acid production over an Sn-Beta catalyst [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(7): 2634–2639.
- [79] YE Juan, CHEN Chenyu, ZHENG Ying, et al. Efficient conversion of cellulose to lactic acid over yttrium modified siliceous beta zeolites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 619: 118133.
- [80] ZHANG Yanfei, LI Wanting, LI Wenqian, et al. Synergistic catalysis of tandem Li/S-1 and Sn-Beta catalysts for the conversion of glucose to fructose and lactic acid at 90 °C in water [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(6): 3165–3169.
- [81] SUN Yuanyuan, SHI Lei, WANG Hao, et al. Efficient production of lactic acid from sugars over Sn-beta zeolite in water: Catalytic performance and mechanistic insights [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(5): 1163–1171.
- [82] TANG Bo, LI Shuang, SONG Weichao, et al. Fabrication of hierarchical Sn-beta zeolite as efficient catalyst for conversion of cellulosic sugar to methyl lactate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(9): 3796–3808.
- [83] ZHANG Yanfei, LUO Hu, KONG Lingzhao, et al. Highly efficient production of lactic acid from xylose using Sn-beta catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(21): 7333–7336.
- [84] LIU Wang, ZHOU Zhimin, GUO Zhaohui, et al. Microwave-induced controlled-isomerization during glucose conversion into lactic acid over a Sn-beta catalyst[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(5): 1264–1268.