

学校编码: 10384  
学号: 20520141151596

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

碳纳米管负载铂催化剂上葡萄糖制备葡萄糖二酸和  
 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷制备  $\alpha$ -甲基葡萄糖苷酸的选择氧化  
研究

Studies on selective oxidation of glucose to glucaric acid and  
 $\alpha$ -methyl glucoside to  $\alpha$ -methyl glucoside acid over CNT  
supported platinum catalyst

王 珊 珊

指导教师姓名: 张庆红教授  
专业名称: 物 理 化 学  
论文提交日期: 2017年5月  
论文答辩时间: 2017年5月  
学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2017 年 5 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Studies on selective oxidation of glucose to glucaric acid and  
 $\alpha$ -methyl glucoside to  $\alpha$ -methyl glucoside acid over CNT  
supported platinum catalyst**

**By Shanshan Wang**

**Supervisor: Prof. Qinghong Zhang**

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

May, 2017

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为( )课题(组)的研究成果，获得( )课题(组)经费或实验室的资助，在( )实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	I
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 引言.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 生物质简介.....</b>	<b>1</b>
1.2.1 生物质的定义.....	1
1.2.2 生物质能的利用现状.....	2
1.2.2.1 我国生物质能的种类与利用现状.....	2
1.2.2.2 纤维素的利用与开发.....	3
1.2.3 生物质能的开发难点和问题.....	3
<b>1.3 木质纤维素催化转化制备平台化学品.....</b>	<b>4</b>
1.3.1 单糖加氢反应.....	5
1.3.2 单糖的氧化反应.....	7
1.3.3 纤维二糖和纤维素的氧化.....	9
1.3.4 HMF 氧化制备 FDCA.....	11
1.3.5 甘油的氧化反应.....	14
<b>1.4 论文的构思和目的.....</b>	<b>17</b>
<b>1.5 论文的组成与概要.....</b>	<b>20</b>
参考文献.....	20
<b>第二章 实验部分.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 原料与试剂.....</b>	<b>29</b>
<b>2.2 催化剂的制备.....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 催化反应.....</b>	<b>33</b>
2.3.1 催化剂的性能评价.....	33
2.3.2 催化反应结果分析.....	34
2.3.3 反应结果的计算方法.....	35
<b>2.4 催化剂的表征.....</b>	<b>37</b>

2.4.1 高分辨透射电镜 (HRTEM) .....	37
2.4.2 X-射线粉末衍射 (XRD) .....	37
2.4.3 N <sub>2</sub> 物理吸脱附 (BET) .....	37
2.4.4 NH <sub>3</sub> 程序升温脱附 (NH <sub>3</sub> -TPD) .....	37
2.4.5 傅里叶变换离子回旋质谱 (FT-MS) .....	38
参考文献 .....	38
<b>第三章 葡萄糖及衍生物催化氧化制备葡萄糖二酸的性能研究</b> .....	<b>39</b>
3.1 引言 .....	39
3.2 Pt/CNT 催化氧化葡萄糖生成葡萄糖二酸的催化性能 .....	40
3.2.1 不同贵金属催化转化葡萄糖生成葡萄糖二酸的催化性能 .....	40
3.2.2 不同载体对催化性能的影响 .....	44
3.2.3 Pt/CNT 催化氧化葡萄糖生成葡萄糖二酸的动力学因素 .....	46
3.2.4 循环性能测试 .....	51
3.3 Pt/CNT 催化氧化 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷生成 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷酸的催化性能 .....	52
3.3.1 不同氧化剂对转化 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷生成 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷酸的影响 .....	53
3.3.2 不同贵金属催化转化 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷生成 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷酸的催化性能 .....	54
3.3.3 碱对催化性能的影响 .....	55
3.3.4 Pt/CNT 催化氧化 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷生成 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷酸的动力学因素 .....	58
3.3.5 循环性能 .....	60
3.3.6 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷制备葡萄糖二酸的可行性探究 .....	60
3.4 本章小结 .....	61
参考文献 .....	62
<b>第四章 葡萄糖及衍生物催化氧化制备葡萄糖二酸的过程与机理</b> .....	<b>64</b>
4.1 引言 .....	64
4.2 催化剂结构与性能的关联 .....	65
4.2.1 TEM .....	65

4.2.2 XRD.....	69
4.2.3 BET.....	70
4.2.4 NH <sub>3</sub> -TPD.....	71
<b>4.3 葡萄糖氧化反应过程的研究.....</b>	<b>72</b>
4.3.1 经时反应.....	72
4.3.2 中间产物的推测与反应.....	75
4.3.3 不同载体上的反应体系中各物种的吸附.....	75
<b>4.4 α-甲基葡萄糖苷氧化反应过程的研究.....</b>	<b>76</b>
4.4.1 不同 pH 值下载体对底物的吸附.....	76
4.4.2 不同体系 pH 与氧化剂 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解速率.....	77
<b>4.5 本章小结.....</b>	<b>78</b>
参考文献.....	79
<b>第五章 结论.....</b>	<b>81</b>
5.1 CNT 负载 Pt 催化剂的制备和表征.....	81
5.2 葡萄糖氧化制备葡萄糖二酸.....	81
5.3 α-甲基葡萄糖苷氧化制备α-甲基葡萄糖苷酸.....	82
硕士期间发表论文目录.....	83
致谢.....	84

厦门大学博硕士学位论文摘要库



**CONTENTS**

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	II
<b>Chapter 1.General Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Biomass</b> .....	1
1.2.1 Definition of Biomass.....	1
1.2.2 Utilization Status of Biomass Energy.....	2
1.2.2.1Types and Utilization Status of Biomass Energy in China.....	2
1.2.2.2 Development and Utilization of Cellulose.....	3
1.2.3 Difficulties and Problems for Exploit Biomass.....	3
<b>1.3 Catalytic Conversion of Lignocellulosic Compounds to Platform     Chemicals</b> .....	4
1.3.1 Hydrogenation of Glucose.....	5
1.3.2 Oxidation of Glucose.....	7
1.3.3 Oxidation of Cellobiose and Cellulose.....	9
1.3.4 Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid.....	11
1.3.5 Oxidation of Glycerol.....	14
<b>1.4 Objectives of this Thesis</b> .....	17
<b>1.5 Outline of this Thesis</b> .....	20
<b>References</b> .....	20
<b>Chapter 2.Experimental</b> .....	29
<b>2.1 Materials and Reagents</b> .....	29
<b>2.2 Preparations of Catalysts</b> .....	32
<b>2.3 Catalytic Reaction</b> .....	33
2.3.1 Catalytic Performance.....	33
2.3.2 Analysis.....	34

2.3.3 The Calculation Method of Reaction Results.....	35
<b>2.4 Characterizations of Catalysts.....</b>	<b>37</b>
2.4.1 TEM Characterizations.....	37
2.4.2 XRD Characterizations.....	37
2.4.3 N <sub>2</sub> Physisorption Characterizations.....	37
2.4.4 NH <sub>3</sub> Temperature Programmed Desorption Characterizations.....	37
2.4.5 FT-MS Characterizations.....	38
<b>References.....</b>	<b>38</b>
<b>Chapter 3. Behaviour of Catalyst for Conversions of glucose and its derivative to Glucaric Acid.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Behaviour of Pt/CNT for Conversions of Glucose to Glucaric Acid .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 Catalytic Performances of Selective Oxidation Glucose to Glucaric Acid over CNT-supported Catalysts.....	40
3.2.2 Effects of supports on the Catalytic Performances for Prepare Glucaric Acid.....	44
3.2.3 Kinetic Studies of Selective Oxidation of Glucose to Glucaric Acid.....	46
3.2.4 Stability of Pt/CNT Catalysts.....	51
<b>3.3 Behaviour of Pt/CNT for Conversions of <math>\alpha</math>-Methyl Glucoside to <math>\alpha</math>- Methyl Glucoside Acid.....</b>	<b>52</b>
3.3.1 Effects of Different Oxidant on the Catalytic Performances for Prepare Glucatic Acid.....	53
3.3.2 Catalytic Performances of Selective Oxidation $\alpha$ -Methyl Glucoside to $\alpha$ -Methyl Glucoside Acid over CNT-supported Catalysts.....	54
3.3.3 The Influence of Alkali on the Catalytic Performance.....	55
3.3.4 Kinetic Studies of Selective Oxidation of $\alpha$ -Methyl Glucoside to $\alpha$ -Methyl Glucoside Acid.....	58

3.3.5 Stability of Catalysts.....	60
3.3.6 Feasibility Research of $\alpha$ -Methyl Glucoside Convert to Glucaric Acid.....	60
<b>3.4 Conclusions.....</b>	<b>61</b>
<b>References.....</b>	<b>62</b>
<b>Chapter 4. Reaction Pathways for Conversions of glucose and its derivative to Glucaric Acid.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>64</b>
<b>4.2 Characterization of Catalysts and Reactivity Relationships.....</b>	<b>65</b>
4.2.1 TEM.....	65
4.2.2 XRD.....	69
4.2.3 BET.....	70
4.2.4 $\text{NH}_3$ -TPD.....	71
<b>4.3 Reaction Pathways for Oxidation of Glucose.....</b>	<b>72</b>
4.3.1 Effect of Reaction Time.....	72
4.3.2 Possible Intermediate Products and the Reaction.....	75
4.3.3 Absorption Amount of Glucose and Possible Intermediate Products on different supports.....	75
<b>4.4 Reaction Pathways for Oxidation of <math>\alpha</math>-Methyl Glucoside.....</b>	<b>76</b>
4.4.1 Effect of Different pH with Reactant Absorption Amounts.....	76
4.4.2 Effect of Different pH with Decomposition Rate of $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	77
<b>4.5 Conclusions.....</b>	<b>78</b>
<b>References.....</b>	<b>79</b>
<b>Chapter 5. General Conclusions.....</b>	<b>81</b>
<b>5.1 Preparation and Characterization of Pt/CNT.....</b>	<b>81</b>
<b>5.2 Oxidation of Glucose to Prepare Glucaric Acid.....</b>	<b>81</b>
<b>5.3 Oxidation of <math>\alpha</math>-Methyl Glucoside to Prepare <math>\alpha</math>-Methyl Glucoside Acid.....</b>	<b>82</b>

<b>List of Publications</b> .....	83
<b>Acknowledgements</b> .....	84

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

纤维素由于在自然界中含量丰富，并同时具有不可食用的特点，使得其在生物催化转化的领域具有十分重要的地位。根据纤维素自身的结构特点，将其转化为小分子的葡萄糖后再进一步转化成为平台化学品，是最具原子经济效益的方法之一。以纤维素水解制备葡萄糖为基础，将葡萄糖经过氧化制备葡萄糖二酸，再将葡萄糖二酸经过氢解制备重要的化工原料己二酸，是一条十分具有经济效益，十分环保的转化路径。

本篇论文研究了在纤维素水解为葡萄糖或醇解为葡萄糖苷的基础上，将前一步产物进行选择氧化得到相应的酸的氧化规律。研究发现，在使用负载型催化剂 Pt/CNT 时，在 1 MPa 的氧气气氛中，在 60 °C 温度下，加入等摩尔比的碱中和生成的酸，反应 4 h，葡萄糖二酸可以达到 81% 的收率。对反应过程的研究显示，葡萄糖在被氧化为葡萄糖酸后，所携带的 H<sup>+</sup> 会催化葡萄糖和葡萄糖醛酸这两种带醛基的底物发生反羟醛缩合而断裂 C-C 键。并且，在酸性环境中，目标产物葡萄糖二酸并不能够稳定存在，易发生进一步的氧化和断键反应。在体系中引入适当的碱中和反应生成的酸，维持体系 pH 在中性至碱性范围内，是得到高收率产物的必要条件。其次，过高的反应温度亦会增加断键产物的生成，故本反应需要在相对温和的条件下进行。

本文亦对  $\alpha$ -甲基葡萄糖苷氧化制备葡萄糖二酸的路线进行了讨论。Pt/CNT 催化剂在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂，NaHCO<sub>3</sub> 作为助剂，80 °C 下反应 3 h，即可以达到 80% 的  $\alpha$ -甲基葡萄糖苷酸收率。但进一步转化  $\alpha$ -甲基葡萄糖苷酸时发现，其水解产物葡萄糖醛酸不稳定，在酸水解体系中存在分解。

关键词：纤维素；选择性氧化；铂；碳纳米管；葡萄糖二酸

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Abstract**

Cellulose has a very important position in the field of catalytic biomass conversion because of its rich content in nature and inedible. Because of the structure, the transformation of cellulose to glucose is the first step. System that is capable of catalyzing the conversion of glucose into other platform chemicals is one of the most atom-economic pathways for converting cellulose. We prepare glucaric acid by oxidation of glucose and then hydrogenolysis glucaric acid to adipic acid, which is one of the most important chemical materials. Here, we report this very cost-effective synthetic method.

We found that the Pt/CNT is effective for the conversion of glucose and  $\alpha$ -methyl glucoside. Under 1 MPa oxygen atmosphere, 333 K, with appropriate amount of base, the yield of glucaric acid can reach to 81% after 4 h reaction. The studies on reaction pathways suggest that glucose is firstly oxidated to gluconic acid, and the  $H^+$  from gluconic acid auto catalyse the aldehyde group in glucose and glucuronic acid go to retro-aldol reaction. And in acidic environment, the product of glucaric acid is unstable, which easily broke the C-C bond and over oxidation. So we control the pH of reaction condition to get the glucaric acid. The study of reaction conditions shows that high temperature will also increase the by-product.

The oxidation of  $\alpha$ -methyl glucoside is also investigated in this thesis. We use Pt/CNT as catalyst and  $H_2O_2$  as oxidant, add  $NaHCO_3$  to control the reaction pH, after 3 h under 333 K reaction, the yield of  $\alpha$ -methyl glucoside acid can reach to 80%. But further transformation of  $\alpha$ -methyl glucoside acid in acid, we found glucuronic acid is unstable and quickly converted to by-products in water.

**Keywords:** cellulose; selective oxidation; platinum; carbon nanotubes; glucaric acid

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库