

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520061151987

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

碳纳米管负载金和钌催化纤维二糖转化制  
葡萄糖酸和山梨醇的研究

Conversion of Cellobiose into Gluconic Acid and Sorbitol  
over Carbon Nanotube-Supported Gold and  
Ruthenium Catalysts

谭 雪 松

指导教师姓名: 王 野 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 8 月

论文答辩时间: 2008 年 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2008 年 8 月

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

**Conversion of Cellobiose into Gluconic Acid and Sorbitol  
over Carbon Nanotube-Supported Gold and  
Ruthenium Catalysts**

**By Xuesong Tan**

**Supervisor: Prof. Ye Wang**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

August, 2009

## 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

## 目 录

摘要	I
----	---

Abstract	II
----------	----

## 第一章 绪 论

1.1 引言	1
1.2 生物质	1
1.2.1 生物质的基本概念	1
1.2.2 生物质的分类及基本组成	2
1.3 纤维素类碳水化合物的催化转化	5
1.3.1 葡萄糖的催化转化	5
1.3.1.1 葡萄糖选择氧化制备葡萄糖酸	5
1.3.1.2 葡萄糖催化加氢制备山梨醇	6
1.3.2 纤维素及纤维二糖的催化转化	7
1.3.2.1 多相催化水解	7
1.3.2.2 多相催化氧化	10
1.3.2.3 多相催化加氢	10
1.4 论文的构思和目的	14
1.5 论文的组成和概要	14
参考文献	15

## 第二章 实验部分

2.1 原料与试剂	22
2.2 催化剂的制备	23
2.2.1 CNT 等载体的预处理	24
2.2.2 催化剂制备	24
2.2.2.1 Au/CNT 催化剂的制备	24
2.2.2.2 Ru/CNT 催化剂的制备	25

<b>2.3 催化反应</b> .....	25
2.3.1 纤维二糖水相催化转化反应性能.....	25
2.3.2 反应结果分析.....	26
<b>2.4 催化剂的表征</b> .....	27
2.4.1 N <sub>2</sub> 物理吸附.....	27
2.4.2 高分辨透射电子显微镜(TEM).....	27
2.4.3 X 射线光电子能谱(XPS).....	28
2.4.4 NH <sub>3</sub> 程序升温脱附(NH <sub>3</sub> -TPD).....	28
2.4.5 激光 Raman 光谱.....	29
2.4.6 电感耦合等离子体发射光谱(ICP).....	29
<b>参考文献</b> .....	29

### **第三章 Au/CNT 催化剂上纤维二糖选择氧化制备葡萄糖酸的研究**

<b>3.1 引言</b> .....	30
<b>3.2 结果与讨论</b> .....	30
3.2.1 载体对纤维二糖转化及葡萄糖酸稳定性的影响.....	30
3.2.2 CNT 负载不同活性金属催化剂上纤维二糖的选择氧化.....	32
3.2.3 载体对金催化剂催化纤维二糖选择氧化反应性能的影响.....	32
3.2.4 制备方法对 Au/CNT 催化反应性能的影响.....	34
3.2.5 还原温度对湿法浸渍制备 Au/CNT 催化反应性能的影响.....	35
3.2.6 以不同浓度酸处理 CNT 所制得 Au/CNT 的催化反应性能.....	37
3.2.7 金含量对 Au/CNT 催化反应性能的影响.....	38
3.2.8 各种动力学参数对纤维二糖选择氧化反应性能的影响.....	38
3.2.8.1 反应温度对纤维二糖催化氧化反应性能的影响.....	39
3.2.8.2 O <sub>2</sub> 压力的影响.....	40
3.2.8.3 反应时间的影响.....	41
3.2.8.4 催化剂用量的影响.....	42
3.2.8.5 纤维二糖浓度的影响.....	43
3.2.8.6 Au/CNT 催化剂稳定性考察.....	44

3.3 本章小结	45
参考文献	46

## 第四章 Au/CNT 催化剂的表征及构效关联

4.1 引言	48
4.2 结果与讨论	48
4.2.1 N <sub>2</sub> 物理吸附表征	48
4.2.2 氨程序升温脱附表征	51
4.2.3 催化剂的吸附性能表征	55
4.2.4 激光 Raman 光谱表征	56
4.2.5 X 射线光电子能谱表征	57
4.2.6 高分辨透射电镜表征	61
4.8 本章小结	71
参考文献	72

## 第五章 Ru/CNT 催化剂上纤维二糖加氢制备山梨醇及其反应动力学研究

5.1 引言	73
5.2 结果与讨论	73
5.2.1 不同催化剂对纤维二糖加氢反应的性能比较	73
5.2.2 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇的反应历程	75
5.2.3 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇的动力学研究	78
5.2.3.1 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇各步骤反应速率方程	79
5.2.3.2 不同温度下 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇的动力学考察	81
5.2.3.3 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇各步的表观活化能	83
5.3 本章小结	87
参考文献	87

## 第六章 结论

6.1 Au/CNT 催化剂上纤维二糖选择氧化制备葡萄糖酸 .....	88
6.2 Ru/CNT 催化剂上纤维二糖加氢制备山梨醇 .....	90
硕士期间发表论文目录 .....	91
致谢 .....	92

厦门大学博硕士论文摘要库



**CONTENTS****Abstract in Chinese**..... I**Abstract**..... II**Chapter 1 General Introduction**

<b>1.1 Introduction</b>	1
<b>1.2 Biomass</b>	1
1.2.1 Determination of Biomass	1
1.2.2 Classification and Component of Biomass	2
<b>1.3 Catalytic Conversion of Cellulose-based Carbohydrate</b>	5
1.3.1 Catalytic Conversion of Glucose	5
1.3.1.1 Oxidation of Glucose to Gluconic Acid	5
1.3.1.2 Hydrogenation of Glucose to Sorbitol	6
1.3.2 Catalytic Conversion of Cellulose and Cellobiose	7
1.3.2.1 Heterogenous Hydrolysis	7
1.3.2.2 Heterogenous Oxidation	10
1.3.2.3 Heterogenous Hydrogenation	10
<b>1.4 Objectives of this Thesis</b>	14
<b>1.5 Outline of this Thesis</b>	14
<b>References</b>	15

**Chapter 2 Experimental**

<b>2.1 Materials and Reagents</b>	22
<b>2.2 Preparation of Catalysts</b>	23
2.2.1 Pretreatment of CNT	24
2.2.2 Preparation of Catalysts	24
2.2.2.1 Preparation of Au/CNT	24
2.2.2.2 Preparation of Ru/CNT	25

<b>2.3 Catalytic Reactions</b> .....	25
2.3.1 Catalytic Performances for Cellobiose Conversion .....	25
2.3.2 Analysis .....	26
<b>2.4 Characterizations</b> .....	27
2.4.1 N <sub>2</sub> Adsorption-Desorption Characterizations.....	27
2.4.2 High Resolution Transmission Electro Microscopy Characterizations .....	27
2.4.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy .....	28
2.4.4 NH <sub>3</sub> Temperature Programmed Desorption Characterizations.....	28
2.4.5 Raman Spectroscopy Characterizations.....	29
2.4.6 ICP Analysis.....	29
<b>References</b> .....	29
<b>Chapter 3 Selective Oxidation of Cellobiose to Gluconic Acid Over Au/CNT Catalysts</b>	
<b>3.1 Introduction</b> .....	30
<b>3.2 Results and Discussions</b> .....	30
3.2.1 Effect of Supports on Cellobiose Conversion and Gluconic Acid Stability .....	30
3.2.2 Selective Oxidation of Cellobiose over CNT-supported Catalysts.....	32
3.2.3 Effects of Supports on the Catalytic Performances for Selective Oxidation of Cellobiose .....	32
3.2.4 Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performances .....	34
3.2.5 Effects of Reduction Temperatures on the Catalytic Performances of Au/CNT Catalysts Prepared by Wet Impregnation .....	35
3.2.6 Effects of Pretreatment for CNT on the Catalytic Performances .....	37
3.2.7 Effects of Gold Loading on the Catalytic Performances.....	38
3.2.8 Kinetic Studies of Selective Oxidation of Cellobiose to Gluconic Acid ..	39
3.2.8.1 Effects of Temperatures .....	39
3.2.8.2 Effects of O <sub>2</sub> Pressure.....	40

3.2.8.3 Effects of Time .....	41
3.2.8.4 Effects of Amount of Catalysts .....	42
3.2.8.5 Effects of Cellobiose Concentrations .....	43
3.2.8.6 Stability of Au/CNT Catalysts .....	44
<b>3.3 Conclusions</b> .....	<b>45</b>
<b>References</b> .....	<b>46</b>

## **Chapter 4 Characterization of Au/CNT Catalysts and Structure**

### **Reactivity Relationships**

<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2 Results and Discussions</b> .....	<b>48</b>
4.2.1 N <sub>2</sub> Adsorption-Desorption Characterizations .....	48
4.2.2 NH <sub>3</sub> Temperature Programmed Desorption Characterizations .....	51
4.2.3 Adsorption Characterizations .....	55
4.2.4 Raman Spectroscopy Characterizations .....	56
4.2.5 X-ray Photoelectron Spectroscopy .....	57
4.2.6 High Resolution Transmission Electro Microscopy Characterizations .....	61
<b>4.8 Conclusions</b> .....	<b>71</b>
<b>References</b> .....	<b>72</b>

## **Chapter 5 Kinetic Studies of Hydrogenation of Cellobiose to**

### **Sorbitol over Ru/CNT Catalysts**

<b>5.1 Introduction</b> .....	<b>73</b>
<b>5.2 Results and Discussions</b> .....	<b>73</b>
5.2.1 Catalytic Performances over Different Catalysts .....	73
5.2.2 Reaction Pathway for Hydrogenation of Cellobiose to Sorbitol upon Ru/CNT Catalysts .....	75

---

5.2.3 Kinetic Studies of Hydrogenation of Cellobiose to Sorbitol over Ru/CNT Catalysts	78
5.2.3.1 Reaction Rate Equations of Hydrogenation of Cellobiose to Sorbitol on Ru/CNT	79
5.2.3.2 Kinetic Studies of Hydrogenation of Cellobiose to Sorbitol over Ru/CNT Catalysts under Different Temperature	81
5.2.3.3 Active Energy of Each Reaction Steps	83
<b>5.3 Conclusions</b>	<b>87</b>
<b>References</b>	<b>87</b>
<b>Chapter 6 Conclusions</b>	
6.1 Selective Oxidation of Cellobiose to Gluconic Acid over Au/CNT Catalysts	88
6.2 Hydrogenation of Cellobiose to Sorbitol over Ru/CNT Catalysts	90
<b>List of Publication</b>	<b>91</b>
<b>Acknowledgments</b>	<b>92</b>

## 摘 要

在化石资源特别是石油资源日渐耗尽的今天, 充分利用可再生的生物质资源, 通过催化转化的方法使其成为重要的工业原料是解决能源和资源危机的有效手段。本论文基于上述背景, 针对纤维素模型分子纤维二糖的催化转化开展研究。研究分为纤维二糖选择氧化制备葡萄糖酸和纤维二糖加氢制备山梨醇两部分。

针对纤维二糖选择氧化制备葡萄糖酸的研究, 本文首先考察了各种载体对纤维二糖水解释及葡萄糖酸的稳定性, 发现碳纳米管(CNT)载体表现出对纤维二糖较好的水解反应活性及较好的葡萄糖酸稳定性。考察了 CNT 负载 Pd、Pt、Au 等催化剂及不同载体负载 Au 催化剂的催化性能, 确认 Au/CNT 催化剂为最佳的纤维二糖选择氧化制葡萄糖酸催化剂。通过优化反应条件, 在 145 °C 下, 湿法浸渍并经 250 °C 氢还原所制得 Au/CNT 催化剂上葡萄糖酸收率可达 80%。动力学考察表明反应经历了纤维二糖水解释生成葡萄糖中间体, 而后葡萄糖进一步氧化得到葡萄糖酸的过程。结合催化反应性能, 表征结果说明, 催化剂的表面酸性是影响纤维二糖转化及葡萄糖酸选择性的关键因素。进一步的研究发现, 在经高温还原的 Au/CNT 催化剂上, CNT 表面存在较多缺陷, 增加了其对纤维二糖的吸附, 进而增强了对纤维二糖的转化。

针对纤维二糖加氢制备山梨醇的研究, 本文首先比较了不同催化剂上纤维二糖催化加氢制山梨醇的催化性能, 发现 Ru/CNT 催化剂表现出最优的山梨醇收率。在  $c(\text{cellobiose}) = 24 \text{ mmol/L}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $P(\text{H}_2) = 5 \text{ MPa}$ ,  $w(\text{cat}) = 0.05 \text{ g}$ ,  $T = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ h}$  的反应条件下, 可获得的山梨醇收率为 87%, 此时纤维二糖转化率为 100%。进一步考察了 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制山梨醇反应中各产物随时间变化, 结合 3- $\beta$ -D-吡喃糖醇、葡萄糖和山梨醇为初始反应物的反应结果, 我们提出了 Ru/CNT 催化剂上纤维二糖加氢制山梨醇的反应历程。首先, 纤维二糖发生并行的水解和部分加氢反应, 生成葡萄糖和 3- $\beta$ -D-吡喃糖醇。而后, 吡喃糖醇水解为山梨醇和葡萄糖, 纤维二糖及 3- $\beta$ -D-吡喃糖醇水解生成的葡萄糖迅速加氢转化为山梨醇的同时, 发生副反应, 生成甘油或赤藓糖醇等降解产物。生成的山梨醇可进一步转化, 异构为甘露醇并降解生成其它低碳醇。

**关键词:** 纤维二糖; 选择氧化; 加氢; Au/CNT; Ru/CNT

## Abstract

The development of novel routes for the transformation of renewable biomass or biomass-derived resources into useful chemicals is of great importance for establishing sustainable chemical processes. This thesis focuses on the studies of selective oxidation and hydrogenation of cellobiose over CNT-supported gold and ruthenium catalysts, respectively.

For the selective oxidation of cellobiose to gluconic acid, activity for the cellobiose hydrolysis as well as the conversion of gluconic acid over various supports has been investigated. Among various supports, CNT exhibits good activity for the cellobiose hydrolysis and is inert toward the conversion of gluconic acid. The catalytic performances of CNT-supported various metal catalysts and Au catalysts loaded on some typical supports are also investigated. It is found that 0.5 wt% Au/CNT prepared by incipient wetness impregnation followed by H<sub>2</sub> reduction at 250 °C is the most effective catalyst for cellobiose oxidation. Gluconic acid yield of 80% could be attained at 145 °C. The kinetic studies suggest that the cellobiose is hydrolyzed to glucose and subsequently the glucose was oxidized to gluconic acid by oxygen. Further studies suggest that the defects formed over the CNT surfaces may favor the adsorption of cellobiose and thus enhance its conversion.

For the hydrogenation of cellobiose, carbon nanotube supported ruthenium is the most effective catalyst. The sorbitol yield of 87% can be obtained over Ru/CNT catalyst under the following conditions:  $c(\text{cellobiose}) = 24 \text{ mmol/L}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $P(\text{H}_2) = 5 \text{ MPa}$ ,  $w(\text{cat}) = 0.05 \text{ g}$ ,  $T = 185 \text{ °C}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ . The mechanism of cellobiose conversion over Ru/CNT catalyst is proposed through detailed kinetics studies. Firstly, cellobiose is converted through hydrolysis and partial hydrogenation to form glucose and 3- $\beta$ -D-glucopyranosyl-glucitol, respectively. The 3- $\beta$ -D-glucopyranosyl-glucitol is hydrolyzed to sorbitol and glucose, after which the glucose either from cellobiose or 3- $\beta$ -D-glucopyranosyl-glucitol is transformed to sorbitol and some other by products. The sorbitol further undergoes isomerization and degradation to mannitol and degradation products, respectively.

**Keywords:** cellobiose; selective oxidation; hydrogenation; Au/CNT; Ru/CNT

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

化石资源是当今世界经济发展所依赖的主要资源和能源。化石资源因其高度富集而使用方便，随着人类社会的发展，储量有限的煤、石油、天然气等化石资源将会逐渐枯竭<sup>[1]</sup>，同时化石燃料在使用过程中还会造成严重的环境污染。因此，无论从资源供应的可持续性还是对环境的影响上来看，寻找合适的替代资源，已成为世界各国需要积极面对并亟待解决的问题<sup>[2]</sup>。

合适的替代能源，应能同时满足供给的可持续性和使用的安全、清洁等条件。生物质资源，具有贮存量丰富、可再生、使用无公害等优点，已经被普遍认为是解决未来资源危机的可能出路之一。据世界能源组织统计，地球上植物生物量的储量为 18000 多亿吨，相当于 6400 亿吨的石油。每年绿色生物量增加量约为 1170 亿吨，相当于 400 亿吨石油。因此，从数量巨大的生物质资源出发获得新型的绿色平台化合物，对资源供应的可持续性和环境保护都具有重要意义。

平台化合物是指那些来源丰富、用途广泛的一类基本有机化合物<sup>[3]</sup>，如：乙烯、苯等。从生物质资源出发，通过化学的、物理的或生物的方法可以得到众多的基础化学品<sup>[4]</sup>，如葡萄糖酸、山梨醇、乙二醇、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸等。这些产品都具有非常好的反应特性，可以衍生出数量众多的下游产品，为化工行业开辟出新的应用领域。

### 1.2 生物质

#### 1.2.1 生物质的基本概念

生物质是指除化石燃料以外的所有来源于动植物、可再生的有机物质，它由 C、H、O、N、S 等元素组成，是空气中的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 以太阳光为能源通过光合作用所生成的物质<sup>[5,6]</sup>。生物质作为可再生资源，在地球上广泛分布，对人类的生存有着极为广泛的用途，包括：(1)食物；(2)工业原料；(3)能源；(4)改善环境、调节气候、保持生态平衡等。



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.

厦门大学博硕士论文摘要库