

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：20520100153673

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

**简单金属离子Pb(II)或双离子组合Al(III)-Sn(II)
催化木质纤维素类生物质转化生成乳酸**

Chemical Synthesis of Lactic Acid from Lignocellulosic

Compouds Catalysed by Pb(II) or Al(III)-Sn(II)

王焱良

指导教师姓名： 王野 教授

专业名称： 物理化学

论文提交日期： 2015年 月

论文答辩日期： 2015年 月

学位授予日期： 2015年 月

答辩委员会主席：

评阅人：

2015年8月

A Thesis Submitted to the Graduate School for P. H. Degree

**Chemical Synthesis of Lactic Acid from Lignocellulosic
Compouds Catalysed by Pb(II) or Al(III)-Sn(II)**

By
Yanliang Wang

Supervised by
Prof. Ye Wang

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

Department of Chemistry

Xiamen University

July, 2015

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

厦门大学博硕士论文摘要库

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

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 生物质简介	1
1.2.1 生物质的定义	1
1.2.2 生物质的分类	1
1.2.3 纤维素、菊粉简介	2
1.3 木质纤维素类化合物的催化转化生成有机酸	4
1.3.1 纤维素类化合物生成乙酰丙酸	5
1.3.2 纤维素生成葡萄糖酸	9
1.3.3 纤维素生成乙酸和羟基乙酸	11
1.3.4 纤维素生成甲酸	12
1.3.5 纤维素生成乳酸	16
1.4 论文的构思和目的	27
1.5 论文的组成和概要	29
参考文献	30
第二章 实验部分	41
2.1 原料和试剂	41
2.2 催化反应	44
2.2.1 催化剂的性能评价	44
2.2.2 催化反应结果分析	45
2.3 催化剂的表征	46
2.3.1 电喷雾离子阱质谱	46

2.3.2 电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱	46
2.3.3 傅里叶变换离子回旋质谱 (FT-MS)	46
2.3.4 ^1H 核磁	46
2.4 球磨纤维素的制备	46
第三章 Pb(II)催化转化木质纤维素类生物质生成乳酸的性能	47
3.1 引言	47
3.2 Pb(II)催化纤维素及糖类转化生成乳酸的催化性能	48
3.2.1 不同金属离子催化转化纤维素生成乳酸的催化性能	48
3.2.2 不同阴离子对催化性能影响考察	49
3.2.3 Pb(II)催化纤维素转化生成乳酸动力学因素	49
3.2.4 Pb(II)催化葡萄糖转化生成乳酸动力学因素	54
3.2.5 Pb(II)催化其他生物质转化生成乳酸	56
3.3 本章小结	58
参考文献	58
第四章 Pb(II)催化木质纤维素类生物质转化生成乳酸路径和机理	61
4.1 引言	61
4.2 Pb(II)催化纤维素转化路径	61
4.2.1 Pb(II)催化葡萄糖和果糖转化	61
4.2.2 Pb(II)催化葡萄糖转化的经时反应	63
4.3 Pb(II)催化纤维素转化机理	65
4.3.1 Pb(II)对纤维素转化生成葡萄糖的作用	65
4.3.2 Pb(II)对葡萄糖异构化为果糖反应催化作用	71
4.3.3 Pb(II)对果糖断键生成三碳糖反应催化作用	77
4.3.4 Pb(II)催化三碳糖异构生成乳酸的机理研究	86
4.4 本章小结	88
参考文献	88

第五章 Al(III)-Sn(II)协同催化木质纤维素类生物质转化生成乳酸的性能	91
5.1 引言	91
5.2 不同金属离子组合催化糖类转化生成乳酸的催化性能	91
5.2.1 不同金属离子组合催化果糖转化生成乳酸的催化性能	91
5.2.2 不同金属离子组合催化球磨转化生成乳酸的催化性能	92
5.2.3 不同阴离子的影响	93
5.2.4 Al(III)-Sn(II)催化球磨纤维素转化动力学因素	94
5.2.5 其他生物质转化	98
5.3 本章小结	99
参考文献	100
第六章 Al(III)-Sn(II)协同催化木质纤维素类生物质转化生成乳酸的机理	101
6.1 引言	101
6.2 Al(III)-Sn(II)催化三碳糖生成乳酸的反应机理	102
6.2.1 Al(III)-Sn(II)催化三碳糖生成乳酸机理的计算研究	102
6.2.2 Al(III)-Sn(II)催化三碳糖生成乳酸机理的实验研究	103
6.3 Al(III)-Sn(II)催化果糖断键生成三碳糖反应的机理	105
6.3.1 Al(III)-Sn(II)催化果糖生成三碳糖机理的计算研究	105
6.3.2 Al(III)-Sn(II)催化果糖生成三碳糖机理的实验研究	106
6.4 Al(III)-Sn(II)催化葡萄糖异构生成果糖反应的机理	110
6.5 Al(III)-Sn(II)催化生物质转化生成乳酸反应副反应的研究	111
6.6 本章小结	113
参考文献	113
第七章 结论及展望	115
7.1 Pb(II)催化转化纤维素类化合物生成乳酸的性能	115
7.2 Pb(II)催化转化纤维素类化合物生成乳酸的路径及机理研究	115

7.3 Al(III)-Sn(II)协同催化转化纤维素类化合物生成乳酸的性能.....	116
7.4 Al(III)-Sn(II)协同催化转化纤维素类化合物生成乳酸的机理研究	116
7.5 展望	116
作者简介及发表论文目录.....	115
致谢	115

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1. General Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Biomass	1
1.2.1 Composition of Biomass	1
1.2.2 Classification and Component of Biomass.....	1
1.2.3 Cellulose and Inulin.....	2
1.3 Catalytic Conversion of Lignocellulosic Compouds to Organic Acid	4
1.3.1 Levulinic Acid	5
1.3.2 Gluconic Acid.....	9
1.3.3 Acetic Acid and Glycolic Acid.....	11
1.3.4 Formic Acid.....	12
1.3.5 Lactic Acid	16
1.4 Objectives of this Thesis	28
1.5 Outline of this Thesis	29
References	30
Chapter 2. Experimental.....	41
2.1 Materials and Reagents	41
2.2 Catalytic Reaction.....	44
2.2.1 Catalysts Performance Evaluation.....	44
2.2.2 Analysis	45
2.3 Characterization of Catalysts	46
2.3.1 ESI-MS	46
2.3.2 ICP-MS	46

2.3.3 FT-MS	46
2.3.4 ^1H NMR.....	46
2.4 Preparation of Ball-milled cellulose	46
Chapter 3. Catalytic Behaviors of Pb(II) Catalyst for Conversions of Cellulosic Compounds.....	47
3.1 Introduction.....	47
3.2 Catalytic Performance of Pb(II) Catalyst for Conversions of Cellulose to Lactic Acid	48
3.2.1 Catalytic performances of metal salts for the conversions of glucose to lactic acid.....	48
3.2.2 Influences of counter anions of Pb(II) on their catalytic behaviors for the conversion of ball-milled cellulose.....	49
3.2.3 Kinetic studies for conversion of cellulose to lactic acid	49
3.2.4 Kinetic studies for conversion of glucose to lactic acid	54
3.2.5 Catalytic performance of Pb(II)catalyst for conversions of other biomass	56
3.3 Conclusions.....	58
References	58
Chapter 4. Reaction Pathways and Mechanism for the Conversion of Cellulosic Compounds Catalyzed by Pb(II) to Lactic Acid	61
4.1 Introduction.....	61
4.2 Reaction Pathways for the Conversion of Cellulosic Compounds Catalyzed by Pb(II) to Lactic Acid	61
4.2.1 Reaction pathways for the conversion of glucose and fructose Catalyzed by Pb(II) to Lactic Acid.....	61
4.2.2 Time course for the conversion of glucose catalyzed by Pb(II)	63
4.3 Reaction Mechanism for the Conversion of Cellulosic Compounds Catalyzed by Pb(II) to Lactic Acid	65
4.3.1 Reaction mechanism for the conversion of cellulose catalyzed by Pb(II) to glucose	65

4.3.2 Reaction mechanism for the conversion of glucose catalyzed by Pb(II) to fructose	71
4.3.3 Reaction mechanism for the conversion of fructose catalyzed by Pb(II) to trioses.....	77
4.3.4 Reaction mechanism for the conversion of trioses catalyzed by Pb(II) to lactic acid.....	86
4.4 Conclusions.....	88
References	88
Chapter 5. Catalytic Behaviors of Al(III)-Sn(II) Catalyst for Conversions of Cellulosic Compounds	91
5.1 Introduction.....	91
5.2 Catalytic Performances of Metal Salt Combinations for the Conversions of Glucose to Lactic Acid.....	91
5.2.1 Catalytic performances of metal saltcombinationS for the conversions of fructose to lactic acid.....	91
5.2.2 Catalytic performances of metal saltcombinationS for the conversions of ball-milled cellulose to lactic acid.....	92
5.2.3 Influences of counter anions of Al(III) or Sn(II) on their catalytic behaviors for the conversion of ball-milled cellulose	93
5.2.4 Kinetic studies for conversion of ball-milled cellulose to lactic acid..	94
5.2.5 Catalytic performance of Al(III)-Sn(II)catalyst for conversions of other biomass	99
5.3 Conclusions.....	99
References	100
Chapter 6. Reaction Pathways and Mechanism for the Conversion of Cellulosic Compounds Catalyzed by Al(III)-Sn(II) to Lactic Acid ...	101
6.1 Introduction.....	101
6.2 Reaction Mechanism for the Conversion of Trioses Catalyzed by Pb(II) to Lactic Acid	102
6.2.1 Computations for conversion of trioses to lactic	102

6.2.2 Experimental studied for conversion of trioses to lactic acid.....	103
6.3 Reaction Mechanism for The Conversion of Fructose Catalyzed by Pb(II) to Trioses	105
6.3.1 Computations for conversion of fructose to trioses.....	105
6.3.2 Experimental studied for conversion of fructose to trioses	106
6.4 Reaction Mechanism for The Conversion of Glucose Catalyzed by Pb(II) to Fructose	110
6.5 Studies of By-side Reactions	111
6.6 Conclusions.....	113
References	113
Chapter7. Conclusions and Perspectives.....	115
7.1 Catalytic Behaviors of Pb(II) Catalyst for Conversions of Cellulosic Compounds.....	115
7.2 Reaction Pathways and Mechanism for the Conversion of Cellulosic Compounds Catalyzed by Pb(II) to Lactic Acid	115
7.3 Catalytic Behaviors of Al(III)-Sn(II) Catalyst for Conversions of Cellulosic Compounds	116
7.4 Reaction Pathways and Mechanism for the Conversion of Cellulosic Compounds Catalyzed by Al(III)-Sn(II) to Lactic Acid	116
7.5 Perspectives	115
Personal Introduction and List of Publications	115
Acknowledgements	115

摘要

催化转化自然界中含量丰富且可再生的纤维素类生物质资源制备平台化学品有非常重要的意义。尤其是，在非氢条件下将纤维素转化为与其化学组成类似的乳酸，是纤维素转化中最具原子经济效益的路径之一，然而相关的研究尚十分有限。本篇论文研究了氮气氛下，简单金属离子Pb(II)和离子组合Al(III)-Sn(II)催化纤维素及其单体葡萄糖转化为乳酸反应，主要取得以下结果：

研究发现，简单金属离子Pb(II)可有效地催化纤维素及葡萄糖转化制乳酸。氮气氛下，在463 K反应6 h后，Pb(II)催化球磨纤维素制乳酸的收率高达70.2%。此外，该体系还可转化未经纯化的真实生物质，如茅草、甘蔗渣和麸皮等，乳酸收率达60%以上。对反应路径的研究显示，纤维素首先水解生成葡萄糖，然后葡萄糖经1, 2-H转移路径异构为果糖，接着果糖发生反羟醛缩合反应生成两分子三碳糖（甘油醛和1, 3-二羟基丙酮），最后三碳糖经过脱水、水合和异构化反应最终生成乳酸。针对不同模型分子的断裂C-C键的研究发现，单糖分子发生反羟醛缩合的反应中，羰基对C-C键的断裂起着至关重要的作用，与羰基相连的 α 碳和 β 碳的C-C键容易被活化断裂，羰基的位置决定了C-C键选择性断裂的位置。对Pb(II)-OH物种的高分辨质谱研究和对Pb(II)体系反应过程的理论模拟，揭示了在该反应中，Pb(II)-OH能有效降低1, 2-H转移类反应的吉布斯活化能，而Pb(II)能有效降低反羟醛缩合反应的吉布斯活化能。

简单金属离子Al(III)和Sn(II)的组合也能有效催化纤维素类生物质转化制乳酸。453 K，反应2 h，Al(III)-Sn(II)组合催化球磨纤维素制乳酸的收率达到65.8%。不同含量的Al(III)和Sn(II)催化葡萄糖转化的性能试验和对反应过程的计算模拟共同表明，在Al(III)-Sn(II)体系中，Al(III)能高效催化1, 2-H转移反应，而Sn(II)则能高效催化反羟醛缩合反应，从而使Al(III)和Sn(II)在生物质转化制乳酸的反应中表现出显著的协同催化作用。

关键词：纤维素；乳酸；铅催化剂；铝-锡催化剂；可持续化学

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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 for delivery details.