

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巨大、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的高值高质转化,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

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 practical guidance for the resourceful treatment of organic solid waste.

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

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

0 引言

伴随着经济高速发展、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,而我国农业废弃物仅秸秆一项的年产生量超 9.0 亿 t,这些废弃物若处置不当,终将流入海洋或散落在环境中,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,其具有成分复杂、水分高、难储运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、地下水和空气等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、呼吸系统疾病和哮喘等^[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实现资源化迫在眉睫。

生物质作为一种典型的有机固体废弃物,在能源需求日增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,葡萄糖先异构化生成果糖,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)。

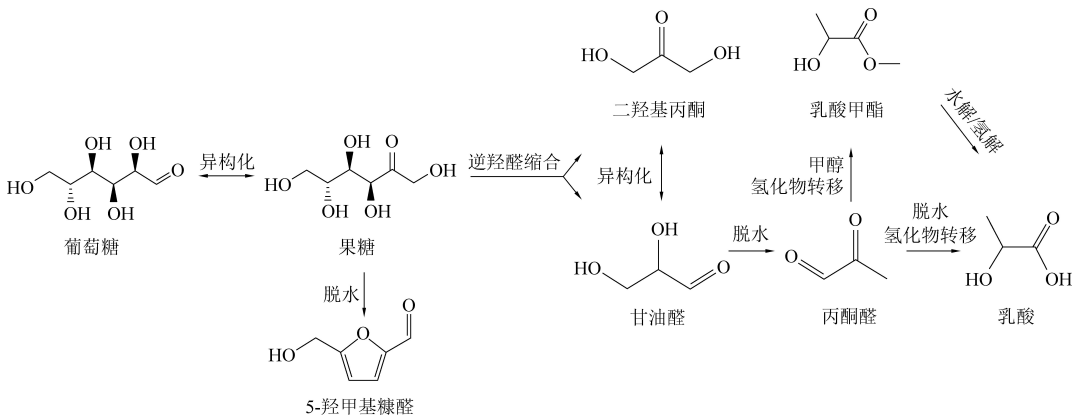


图 1 生物质单体葡萄糖催化转化制备果糖和乳酸

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 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,重点讨论目前从葡萄糖出发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及其组合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

盖了酸酐醇酮等不同类型,为生物质高值化提供了丰富的可供选择的途径^[10]。WANG 等^[11]利用低成本的商用 H-ZSM-5 催化剂以水生微藻(氯球藻属)为原料,在 200 °C、2 h 条件下用一锅法制备了产率高达 48% 的 5-羟甲基糠醛(HMF)。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,且耐受含氮化合物。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,并提出了通过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和“吃干榨净”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作进一步转化,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]制备了一种改性的磺化氧化石墨烯/聚多巴胺沉积的聚醚砜(mGO(SO₃H)-PDA/PES)膜反应器,在 0.1 MPa 错流循环模式下,通过调节 PES 膜结构和 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]以生物质来源的葡萄糖为原料,通过引入强 Brønsted 酸位点制备出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。

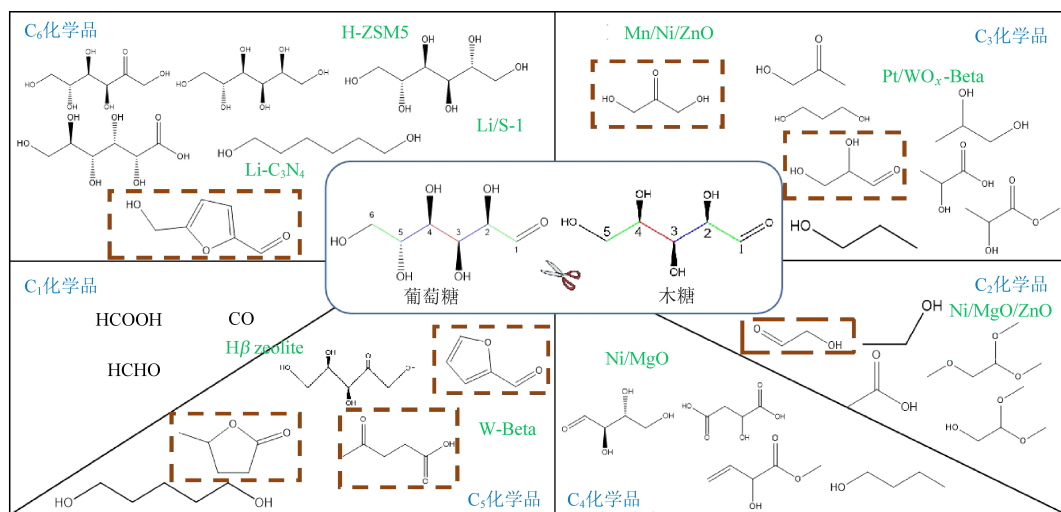


图 2 葡萄糖催化转化制备化学品

Fig. 2 Preparation of chemicals by catalytic conversion of glucose

2 葡萄糖异构化制备果糖

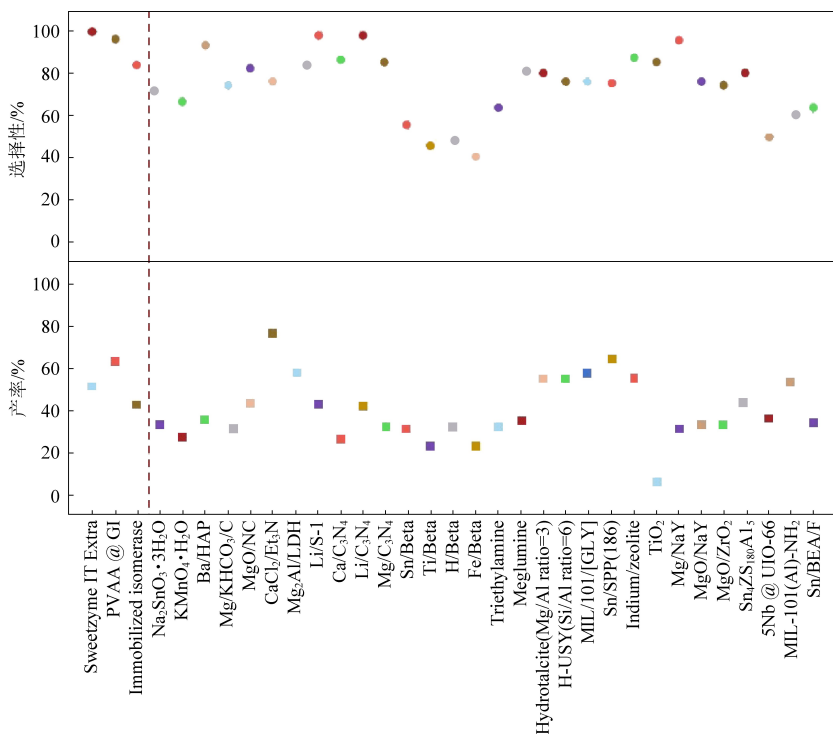
2.1 葡萄糖生物酶法异构化制备果糖

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过程,得到了50.9%的果糖收率和高于97%的转化率以及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,经过

工艺设计能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,也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(KMnO_4)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 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 催化剂在甲醇溶液中进行葡萄糖异构化反应得到的果糖收率和选择性分别为31.2%和70.4%。通过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。



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

研究发现,目前以葡萄糖为底物的化学催化多受到反应热力学平衡的限制,致使果糖的最大收率约为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,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果糖形成方向移动。

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纯硅沸石为基体进行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,水解最终得到54.9%果糖产率和89.1%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等^[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。该反应实现了高选择性的同时低反应温度,其内在机制是Li/S-1催化剂的[Si-O-Li]基团被H₂O活化,在其作用下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,加强葡萄糖异构化为果糖过程中的去质子化过程,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到果糖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,从而不利于后续分离。因此,在考虑借助溶剂和微波、光照等外场协同作用的同时,如何通过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。

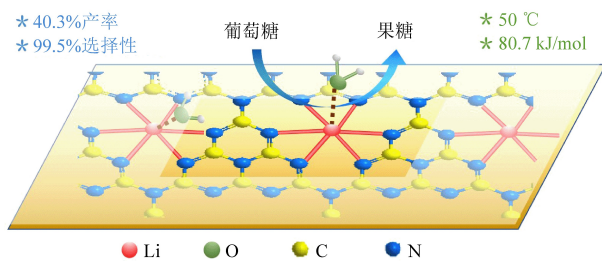


图4 Li-C₃N₄催化葡萄糖异构化产果糖^[52]

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,应用前景十分广阔^[56]。

3.1 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%的乳酸是通过微生物发酵法所生产^[20, 57],生物发酵法是通过乳酸菌、乳球菌和根霉菌种等乳酸发酵细菌发酵将葡萄糖等糖类转化为 LaA^[53-54]。MANANDHAR 等^[58]分别对细菌、真菌和酵母等 3 种 LaA 乳酸生产工艺过程进行了技术经济评价,利用酵母生产 LaA 乳酸生产成本最低,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酶解其中的纤维素和半纤维素得到葡萄糖和木糖等可发酵单糖,而后

在含多种乳酸发酵酶的生物反应器中生产 LaA。研究表明,在固含量为 35%条件下,LaA 产量可达 144.7 g/L,且纯度较高。生物工艺制备 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,二羟基丙酮和 γ -亚麻酸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 主要使用的均相碱催化剂为 NaOH、Ca(OH)₂ 等,但该方法需后续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

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, 5 bar N ₂	[68]
UiO-66	97.2	33.7	190 °C, 1 h, 5 bar N ₂	[68]
γ -Al ₂ O ₃	>99.0	34.0	160 °C, 5 atm 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]

3种原料的催化转化效率较高,而 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 在高温下转化葡萄糖和纤维素转LaA的效率较高。此外, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 在200℃时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从而优化生产乳酸的选择性,在转化葡萄糖和纤维素时改变水热转化的选择性,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。LI等^[63]借助CaO合成了 $\text{RuO}_x/\text{MoS}_2$ 催化剂,在120℃和1MPa O_2 的条件下间歇催化反应2h,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 RuO_x 的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Sn2种金属与 $\text{SnSO}@GO$ 气凝胶掺杂制备成具有良好光催化性能的 $\text{Cu}_x\text{SnSO}@GO$ 气凝胶光催化剂,在80℃下反应5h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。 $\text{Cu}_x\text{SnSO}@GO$ 气凝胶的带状结构和形貌具有优异的可见光吸收性能,其 $\text{Cu}_x\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 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℃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, OH^- 集中在LDHs中形成强碱位点催化后续的级联反应,而碳纳米管在辐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($g\text{-C}_3\text{N}_4$)光催化剂在室温、浓碱条件下反应3h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],由Sn原子将Beta分子筛中的Al原

子置换后形成。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℃时,仅需36h即可合成晶化性能良好的Sn-Beta分子筛,在温度为200℃、反应时间为30min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催化木糖制取制备乳酸,木糖转化率和乳酸收率分别为99.7%和70.0%,借助 ^{13}C 标记示踪证实存在乙醇醛(C_2) \rightarrow 赤藓糖(C_4) \rightarrow 乳酸(C_3)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)形成戊内酯与水混合相溶剂,并在该溶剂中使用Sn-Beta沸石催化剂将葡萄糖作为原料,在200℃、4MPa N_2 的条件下反应30min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℃、2h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,有利于降低副反应的发生,且对后续果糖逆羟醛缩合反应也具有良好的催化性能。

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。为降低整体反应温度,研究者从外部叠加光、微波等外场或从内部不断探究新型催化剂材料。LIU等^[84]采用同晶置换法制备了Sn-Beta催化剂,并且在180℃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,在两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

较好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,同时还可大大减少其发生自团聚的概率。YE 等^[79]合成钇(Y)改性硅沸石催化剂并在 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葡萄糖在水中到乳酸的转化反应。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,并抑制产生副产物。

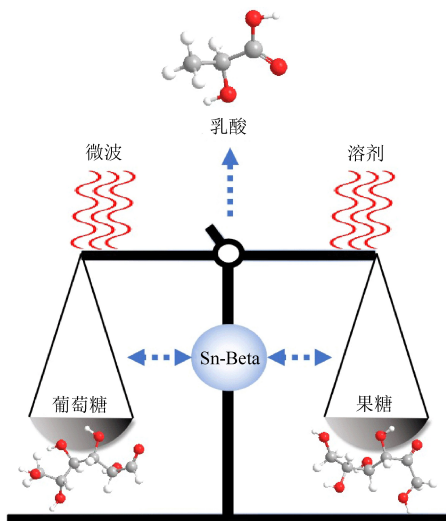


图 5 微波场下 Sn-Beta 催化葡萄糖转化为乳酸的反应平衡调控^[84]

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

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,分布广泛且廉价易得的生物质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) 生物质向高附加值化学品多通过相应平台化合物向下游转化而来,所以高效的木质素、纤维素和半纤维素的分离是下游产物品质提升的关键所在。同时对产物本身的高附加值和高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。因此温和且非临氢的转化手段和方法的开发需加强,尤其是高活性和稳定性的催化剂的创新设计尤为重要。

(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“吃干榨净”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 Z R, WANG J J, FENG Y S, 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 L, ZHANG J L, XU R S, 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 Q D, LAIQ UR REHMAN M, BAI X Y, 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 M, SHEN Z, XIAO S Z, 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 S Y, CHENG A H, LIU F H, et al. Catalytic conversion network for lignocellulosic biomass valorization: A panoramic view [J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2023, 1 (2): 188–206.
- [14] ZHANG B, BISWAL B K, ZHANG J J, 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 W B, GUAN Q Q, JIN F M. Catalytic conversion of cellulosic biomass to harvest high-valued organic acids [J]. *iScience*, 2023, 26(10): 107933.
- [16] LIU C, WANG K, ZHAO X P, et al. Integrated lignocellulosic biorefinery for efficient production of furans and photo-thermal materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139688.
- [17] HUANG L L, LI J W, HAN J, 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 W P, FENG Y C, FU J, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels [J]. *Green Energy and Environment*, 2023, 8: 10–114.
- [19] WANG X D, DENG Q B, ZHANG Y, 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 Y H, YANG S C, WANG Z, 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 Z H, PEDERSEN C M, CHANG H H, 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 X N, HUANG W R, SONG Y Q, 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 L, LIU T X, LIU D H, et al. Efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural by synergetic 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 L B, DENG B L, LI N, et al. Isomerization of glucose into fructose with homogenous amine-type base catalysts: Amine structure, chain length, and kinetics [J]. *Bioresources 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 hydrocalcites[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 Q, REN L M, 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 Edition*, 2018, 57(18): 4926–4930.
- [35] REN L M, GUO Q, 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 UR REHMAN M, HOU Q D, BAI X Y, 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 S Q, ZHANG L, XIAO K H, et al. Isomerization of glucose into fructose by environmentally friendly Fe/ β zeolite catalysts[J]. *Carbohydrate Research*, 2017, 446–447: 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 KMnO₄ in water[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(10): 2913–2917.
- [45] ZHU P, MEIER S, RIISAGER A. Stannate-catalysed glucose-fructose isomerisation in alcohols[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(17): 5332–5338.
- [46] WANG J, ZHAO H, ZHU B C, 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 H G, ZHAO H, ZHAI S X, 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 X H, YOU Z, PENG J, et al. Synthesis of Mg–K–biochar bimetallic catalyst and its evaluation of glucose isomerization[J]. *Biochar*, 2023, 5(1): 56.
- [49] HOU Q D, REHMAN M L U, BAI X Y, 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 P Y, WANG H Y, WANG H, et al. Acid–base cascades in zeotype single crystal for sugar conversion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(10): e202318750.
- [51] ZHANG Y F, LIU W, ZHAO X P, 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 W, ZHANG Y F, SUN M Y, et al. Li-promoted C₃N₄ catalyst for efficient isomerization of glucose into fructose at 50 °C in water[J/OL]. *Green Energy & Environment*: 1–8 [2024-06-14]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025723000596> via%3Dihub.
- [53] 管逸凡. 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 S G, HE T, LI J M, 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 H F, TINGELSTAD P, CHEN D. Lactic acid production by catalytic conversion of glucose: An experimental and techno-economic evaluation [J]. *Catalysis Today*, 2023, 408: 2-8.
- [57] XU S G, XIAO Y, LI J M, 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 Y W, XU Z X, LU M R, et al. High titer (>200 g/L) lactic acid production from undetoxified pretreated corn stover [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 388: 129729.
- [60] MA J L, LI Y C, JIN D N, 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 M, SHEN Z, XIAO S Z, et al. Synergistic effects of bi-metals 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 X F, PENG X W, SUN S N, 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 Z L, WU P F, PANG J F, et al. Catalytic conversion of sugars into lactic acid via a RuO_x/MoS₂ catalyst [J]. *Catalysts*, 2023, 13(3): 545.
- [64] ZHAO H, WANG X, WU X X, 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 Y C, MA J L, JIN D N, 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 S C, WANG Z, LI P P, 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 X L, WANG L X, LU X Y. 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 γ -Al₂O₃ [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 Y, LIAO S Q, XU S G, 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 X, SHI X Y, ZHONG H, 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 D C, AIHARA T, MIURA H, et al. Lactic acid production from glucose over Y₂O₃-based catalysts under base-free conditions [J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2021, 64(5): 280-292.
- [74] CAI Q, YUE X Y, DONG W S. Hierarchical Fe-Sn/Beta catalyzes the conversion of glucose to methyl lactate [J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(5): 1315-1324.
- [75] XIA M, DONG W J, GU M Y, et al. Synergetic effects of bi-metals in modified beta zeolite for lactic acid synthesis from biomass-derived carbohydrates [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(16): 8965-8975.
- [76] XIA M, DONG W J, SHEN Z, et al. Efficient production 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 W J, CAI A, WU S, et al. Study on preparation of Sn-Er-beta zeolite and its catalysis of glucose to lactic acid [J/OL]. *Catalysis Letters*: 1-9 [2024-06-14]. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-024-04639-5>.
- [78] ZHAO X P, ZHOU Z M, LUO H, 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 J, CHEN C Y, ZHENG Y, 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 Y F, LI W T, LI W Q, 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 Y Y, SHI L, WANG H, 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 B, LI S, SONG W C, 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 Y F, LUO H, KONG L Z, et al. Highly efficient production of lactic acid from xylose using Sn-beta catalysts[J]. Green Chemistry, 2020, 22(21) : 7333-7336.
- [84] LIU W, ZHOU Z M, GUO Z H, 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.