

李陆杨, 朱林峰, 漆新华. 生物质及其衍生糖类制备乳酸的研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(4): 309-318.

LI Lu-yang, ZHU Lin-feng, QI Xin-hua. Research Progress of Lactic Acid Production from Biomass and Its Derived Carbohydrates[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(4): 309-318.

生物质及其衍生糖类制备乳酸的研究进展

李陆杨¹, 朱林峰¹, 漆新华^{2*}

(1.南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 生物质资源是地球上产量最多、分布最广的可再生资源, 利用农业废弃物等各种生物质制备高附加值平台化合物对解决能源危机和环境问题具有重要的意义。本文在相关研究现状的基础上, 简要总结了发酵法、化学催化法等以生物质及其衍生糖类为底物制备乳酸的工艺方法, 并对相应体系进行了分析, 提出了这一领域中近期的热点及发展趋势, 以期对后续研究提供参考。

关键词: 生物质; 纤维素; 糖; 乳酸; 催化; 发酵

中图分类号: TQ921

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2017)04-0309-10

doi: 10.13254/j.jare.2017.0078

Research Progress of Lactic Acid Production from Biomass and Its Derived Carbohydrates

LI Lu-yang¹, ZHU Lin-feng¹, QI Xin-hua^{2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: Biomass resources are the most abundant and widespread renewable resources in the world. The use of biomass to produce high value-added chemicals is critical to solve the energy crisis and environmental pollution. In this paper, we briefly summarized the methods and technologies by fermentation and catalysis that produce lactic acid from biomass and its derived carbohydrates. The various production methods and systems were analyzed and the recent research hotspots and trends were put forward in order to provide a reference for the further research in this field.

Keywords: biomass; cellulose; carbohydrates; lactic acid; catalysis; fermentation

生物质资源是自然界广泛存在的可再生、低污染、来源丰富的天然能源。目前认为其分类包含了农、林、渔以及畜牧业等产业中除粮食、肉类、果实等可食用产品以外的大部分生产加工废弃物和禽畜粪便等^[1-2]。植物或微生物利用光合作用将太阳能转化为各种含碳化合物, 并以这种形式存储于生物质中^[3], 这些物质能量含量巨大, 通过相应的技术手段可将其转

化为多种便于利用的常规能源形式, 如: 电能、气/液态燃料、化工原材料等^[4-6]。生物质资源用则利、弃则害, 不科学的堆弃、焚烧等处理方法不仅是对能源的巨大浪费, 也给土壤、水体和大气造成严重污染^[7-8]。随着全球范围内的人口、能源、环境问题的加剧, 对生物质资源的有效开发和利用已成为共识的趋势和热点, 而将生物质资源绿色高效的转化为具有高附加值的平台化合物是解决上述问题的重要途径, 对社会和经济发展具有推动作用。

乳酸是生物质转化过程的一种重要产物, 由于其在医药、食品、化工、材料制造以及生活用品等领域都具有较广泛的应用, 社会需求量日益增加。据估计, 全球范围内的乳酸需求量约为 50 万 t·a⁻¹, 而实际产量

收稿日期: 2017-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21577073); 天津市自然科学基金重点项目(16JCZDJC33700); 中国农业科学院创新工程协同创新项目; 中国农业科学院青年英才项目

作者简介: 李陆杨(1987—), 河北承德人, 博士研究生, 研究方向为生物质转化与利用。

* 通信作者: 漆新华 E-mail: qixinhua@nankai.edu.cn

仅有 26 万 $t \cdot a^{-1}$ 左右,供需关系严重失衡^[9-10]。如此巨大的鸿沟促进了对乳酸制备的研究热潮,其中以生物质为原料进行乳酸制备是符合可持续发展的制备手段,受到了越来越多的关注。

本文对目前以生物质及其衍生糖类为底物的乳酸制备方法进行了总结,介绍了发酵法及化学催化法的研究现状、面临的问题以及发展趋势等内容,以期对生物质综合利用、高效制备乳酸等领域的后续研究提供借鉴和参考。

1 发酵法

1.1 发酵工艺介绍

发酵法是目前制备乳酸的主要方法,世界上约 90% 的商业销售乳酸是由发酵制得^[11]。这一方法是利用微生物或酶的发酵作用将单糖、二糖或容易水解的多糖等原料转化为乳酸。玉米糖浆、乳浆、甜菜提取物及各种含有淀粉的生物物质原料都可以作为乳酸发酵底物。葡萄糖和蔗糖是最常用的两种发酵制备乳酸的底物^[12-13]。发酵过程一般要求在厌氧、碱性条件下进行,一个完整的发酵周期约 2~4 d,以葡萄糖为底物进行发酵时,乳酸产率可高达 90% 左右^[10]。

发酵法制备乳酸的主要工艺流程如图 1 所示。工艺过程可分为预处理阶段(非必须)、发酵阶段、分离提纯阶段等。预处理阶段是指对底物的物理或化学改良,利用微波、球磨、离子液体或无机酸、碱等方法将底物的结构破坏,降低微生物对底物分解利用的难度,增加乳酸产率^[14-17]。发酵阶段是利用微生物活性的主要阶段,此时要控制发酵罐内 pH、温度、氧含量等条件,保证微生物处于最佳活性状态。此外,加强对乳酸菌种的培育和筛选,分析、分离可以高效产乳酸的酶及基因,也是对发酵法的改良和提高^[18-20]。分离和提纯是指在微生物发酵完成后,将微生物残留物、剩余底物等于产物分离,再经过各种理化手段将乳酸提纯的过程。在实际生产中,这一过程会产生大量废液和固体废弃物,具有一定能耗,是制约发酵法产乳酸发展的一大瓶颈。

1.2 发酵菌种

生产乳酸所利用的微生物包括细菌、真菌、酵母菌、蓝藻细菌及微藻类等^[21]。各种微生物在发酵制备乳酸的过程中通常互有优势,例如某些菌种具有较好的产率、另一些则对发酵条件要求低,某些菌种可以利用的底物广泛,有的则可以生产高纯度的乳酸等^[22]。不同微生物的应用和特性如下:

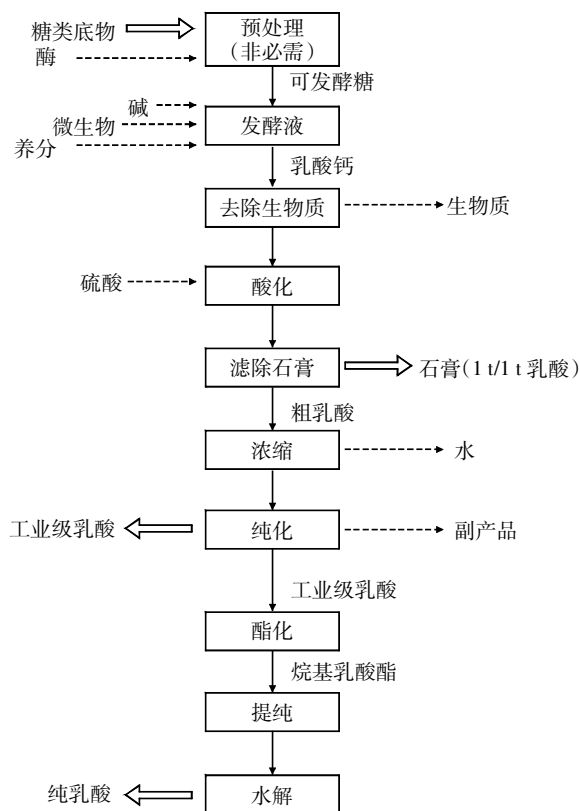


图 1 发酵法产乳酸的工艺流程图^[9]

Figure 1 Process flow diagram of fermentation for lactic acid production^[9]

1.2.1 细菌

产乳酸细菌包含了宽泛的野生和工程菌种,主要分为四大类,即乳酸菌(LAB),芽孢杆菌(*Bacillus strains*),大肠杆菌(*Escherichia coli*)和谷氨酸棒状杆菌(*Corynebacterium glutamicum*)^[22]。乳酸菌(LAB)也是一系列菌种的总称,它们可以利用单糖(葡萄糖、果糖、半乳糖)、二糖(蔗糖、乳糖、麦芽糖)为底物发酵制备乳酸。根据其生化机制不同可分为同型发酵乳酸菌和异型发酵乳酸菌。同型发酵乳酸菌是最具商业化产乳酸能力的菌种,其发酵终产物以乳酸为主,产率可达 80% 以上,代表类型有德氏乳杆菌(*Lactobacillus delbrueckii*)、乳酸乳球菌(*Lactococcus lactis*)等^[19]。芽孢杆菌相比乳酸菌在应用上具有一定优势,比如所需培养液的矿物含量和氮源含量低,抗污染能力好,发酵温度较高($>50\text{ }^{\circ}\text{C}$)等,这些优势可以降低成本,扩大底物来源,适于与其他发酵手段配合使用等^[22]。由于大肠杆菌可以快速代谢戊糖和己糖,它们常被作为基因工程改良的本底菌种,改良后的大肠杆菌可以利用葡萄糖、木糖、蔗糖和甘油进行发酵,但其乳酸产

率和菌种耐受性都不如乳酸菌和芽孢杆菌好^[18]。谷氨酸棒状杆菌是一种好氧的腐生生物, 它可以利用有限的氧产生多种有机酸, 在适当条件下, 谷氨酸棒状杆菌不需营养复杂的培养基就可以制备高产量的乳酸, 但其副产物甲酸和乙酸会影响乳酸的生产^[21]。

1.2.2 真菌

根霉菌是研究最多的产乳酸真菌, 由于可以生产光学纯度较高的 L-乳酸, 米根霉菌成为近年研究的热点^[23]。根霉菌与产乳酸细菌相比有很多优势, 它们对发酵液营养要求简单, 可以分解利用淀粉基原料, 菌体易于分离, 降低处理成本, 同时可以增加菌体的重复利用性能, 其菌体本身也具有一定经济价值^[24-25]。除此之外, 真菌发酵可利用的底物更为广泛, 糖浆、粗淀粉基原料以及木质纤维素等都可以用来制备乳酸^[22]。真菌发酵制备乳酸的主要限制在于较多的副产物(乙醇和富马酸), 较大的需氧量(氧气流速 $>0.3 \text{ gO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$)以及菌丝生长造成的传质、混合和产物分离方面的问题^[21, 26]。

1.2.3 酵母菌

利用上述微生物发酵乳酸时, 乳酸的回收都是比较困难且增加成本的一个步骤。由于酵母菌可在矿质培养基中生长, 有效降低了乳酸回收的难度。此外, 酵母菌生长迅速, 可在最低 $\text{pH}=1.5$ 的条件下进行发酵, 无需在发酵过程中人工调节 pH , 降低了成本及后处理难度, 具有较好的应用潜质^[22]。酵母菌也是良好的基因改造受体, 具有比大肠杆菌更完备的基因调控、表达和修饰能力, 国外已有酵母工程菌株发酵制备高纯度 L-乳酸的工业化实例, 其应用性将得到更大程度的开发^[18]。

1.2.4 蓝藻细菌和微藻类

蓝藻细菌和微藻类微生物最大的优势在于其具备光合作用的能力, 它们可以固定空气中的 CO_2 , 从而减少了培养过程中碳源的投入。利用在有光条件下将无机碳转化为有机碳, 然后再在黑暗厌氧条件下生成乳酸、乙醇等有价值产物^[27]。这类微生物还具有营养要求低、便于基因改造、改善大气碳循环以及温室效应等优点, 在近年也得到了较多的研究和关注^[22, 28]。

1.3 发酵底物

发酵法制备乳酸的底物主要是生物质及其衍生糖类, 目前工业生产乳酸的发酵底物以葡萄糖或粮食作物如小麦、玉米、马铃薯等为原料, 不仅成本较高, 而且对粮食作物的利用不充分, 容易造成人口饥饿问题。因此, 以非食用生物质和农林废弃物或食品废弃

物生物质为底物进行乳酸发酵制备更具有实际意义, 本文主要总结了以这些底物进行发酵的产乳酸过程。

1.3.1 农业废弃物生物质

农业废弃物生物质主要指富含木质纤维素的农作物秸秆、麦麸、麦糠、甘蔗渣、玉米渣以及废弃的甜菜叶、茎等, 这些物质数量多、分布广, 但利用率极低, 不当处理还造成严重的环境污染问题^[19]。以农业废弃物生物质为底物进行乳酸发酵不仅可以降低成本, 达到可再生资源的有效利用, 而且在很大程度上解决了废弃物的污染问题, 可谓一举两得, 因此, 已有不少学者对这一应用进行了研究。表 1 对目前以农业废弃物生物质为底物发酵制备乳酸的研究结果进行了总结。

表 1 利用农业生物质废弃物发酵制备乳酸的研究
Table 1 Fermentative production of lactic acid from agro-industrial waste materials

原料	菌种	乳酸产率	参考文献
玉米芯	<i>Rhizopus</i> sp. MK-96-1196	$90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[29]
玉米秸秆	<i>Rhizopus oryzae</i> RH6	$10.64 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[30]
小麦秸秆	<i>B. coagulans</i> DSM 2314	$40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[31]
米糠	<i>Lb. delbrueckii</i> subsp. <i>delbrueckii</i> IFO 3202	$28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[32]
甘蔗渣	<i>Lb. delbrueckii</i> mutant Uc-3	$67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[33]
芒果皮	Indigenous microorganisms	$17.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[34]

由于木质纤维素是农业有机废弃物的主要成分, 而产乳酸微生物一般不能直接分解利用木质纤维素, 因此以农业有机废弃物作为底物进行发酵时通常需要预处理操作。首先要利用物理方法将原料粉碎筛分, 或利用酸碱、离子液体等化学手段降低原料聚合度, 使其结构更加松散, 更易于微生物分解。其次要进行木质纤维素的水解, 利用酸或酶的催化作用将木质纤维素转化为低聚糖或单糖^[35-36]。酸水解是目前最常用有效的预处理手段之一, 经稀酸水解处理的原料几乎可全部转化为单糖^[37]。

1.3.2 食品废弃物生物质

食品废弃物生物质主要是指厨余垃圾、餐饮垃圾等可被利用的生物质部分, 还包含乳制品行业、酿酒业和豆制品行业等产生的乳浆、酒糟、豆渣等食品工业产生的有机废物。食品废弃物生物质含有大量的淀粉、蛋白质、脂肪、糖类 etc 等可被微生物利用的物质, 这些物质可作为良好的发酵底物进行乳酸的制备。食品废弃物是常见的固废污染物, 由于我国经济的快速发展, 厨余垃圾在城市生活垃圾中的比重越来越大, 厨

余垃圾的产量增加迅速,组成更加复杂化,如不能妥善处理会传播疾病,造成水体和土壤污染^[38]。乳制品、豆制品和酿酒等行业在我国食品工业中占有重要地位,其产生的乳浆、豆渣和酒糟等生物质固废数量巨大,急需进行无害化和资源化处理^[39-40]。以食品废弃物生物质发酵制备乳酸也得到了不少尝试,其研究结果如表 2 所示。

表 2 利用食品废弃物生物质发酵制备乳酸的研究

Table 2 Fermentative production of lactic acid from food industrial waste materials

原料	菌种	乳酸产率	参考文献
厨余垃圾	未分离菌种	0.62 g·g ⁻¹	[41]
厨余垃圾	Lactic acid bacteria, <i>Clostridium</i> sp	0.62 g·g ⁻¹	[42]
乳浆	<i>Lb. casei</i> NRRL B-441	0.93 g·g ⁻¹	[43]
乳浆	<i>Lb. bulgaricus</i> ATCC 8001, PTCC 1332	0.81 g·g ⁻¹	[44]
酒糟	<i>Lb. pentosus</i> ATCC 8041	0.77 g·g ⁻¹	[45]
豆渣	鼠李糖乳杆菌	0.2 g·g ⁻¹	[39]

1.3.3 其他生物质

除了上述生物质底物外,一些含有纤维素、淀粉或蛋白质的常见材料也被用于发酵产乳酸的研究。这些材料一般也是产量比较大的固体废弃物,如纸浆、活性污泥、木材、藻类等。以这些底物进行乳酸的发酵制备也是良好的无害化、资源化工艺,具有很重要的实际意义。表 3 对以这些底物进行的发酵研究进行了总结。

表 3 利用固体废物生物质发酵制备乳酸的研究

Table 3 Fermentative production of lactic acid from solid waste materials

原料	菌种	乳酸产率	参考文献
纸浆	<i>B. coagulans</i> strains P4-102B	0.77 g·g ⁻¹	[46]
纸浆	<i>Rhizopus oryzae</i>	0.8 g·g ⁻¹	[47]
活性污泥	<i>Lb. paracasei</i> strain LA1	0.72 g·g ⁻¹	[48]
木材	<i>Lb. rhamnosus</i> CECT-288	0.38 g·g ⁻¹	[49]
木材(水解液)	<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	0.9 g·g ⁻¹	[50]
藻类	<i>Lb. pentosus</i> ATCC-8041	0.93 g·g ⁻¹	[51]
藻类	<i>Lb. paracasei</i> LA104	1.03 g·g ⁻¹	[52]

1.3.4 甘油

甘油是生物柴油制备过程中的主要副产物,随着这一生物燃料工业化生产的普及,甘油的产量日益增加,有效地利用甘油在经济和环境方面都具有积极作

用^[53]。利用微生物将其发酵制备乳酸是很好的选择途径,目前国内外一些研究进展如表 4 所示。

表 4 利用甘油发酵制备乳酸的研究

Table 4 Fermentative production of lactic acid from glycerol

原料	菌种	乳酸产率	参考文献
甘油	<i>Lactobacillus pentosus</i> R3-8	83.8 g·L ⁻¹	[53]
	<i>E. coli</i> AC-521	74.5 g·L ⁻¹	[54]
	<i>E. coli</i> CICIM B0013-090B	132.4 g·L ⁻¹	[55]
	<i>E. coli</i> strain CICIM B0013-070	111.5 g·L ⁻¹	[56]
	<i>E. coli</i> (engineered)	50 g·L ⁻¹	[57]

2 化学催化法

2.1 化学催化法介绍

化学催化法是指利用特定催化剂,在合适的催化体系中直接将底物转化为乳酸(乳酸酯)的过程。与传统发酵法相比,化学催化法具有反应快速、反应条件易控、催化剂可循环使用、有害废弃物少、产率较高等优点,是目前的科研热点^[58]。根据底物、催化剂和溶剂之间的关系,化学催化法制备乳酸可分为均相催化体系和异相催化体系。均相体系是指在反应过程中催化剂和底物都溶于溶剂中,各组分间接接触充分,反应容易进行,是较早被研究的体系。但在均相体系中,催化剂不易分离,难以循环利用,经济性不高。异相体系是指催化剂不溶于溶剂,一般以固体形式参与反应,异相催化体系的优点是催化剂和产品易于分离、便于循环使用、不需要额外的操作处理步骤等。目前,异相催化制备乳酸是研究的主要领域。

催化剂在化学催化法中起到了决定性作用,可以将生物质及其衍生糖类催化转化为乳酸的物质包括碱金属氢氧化物、有机碱类、金属盐、固体酸/碱性催化剂等^[59-63]。这些催化剂在使用时的反应条件、催化体系等会有所差异,但从反应原理上看具有很多相似性。例如以纤维素为底物进行反应时,不同种类的催化剂都需要具有对纤维素的水解作用,生成水解产物葡萄糖后,催化剂要对其进行异构,得到果糖。之后果糖经过逆醇醛缩合反应生成 3 碳中间产物甘油醛和二羟基丙酮,它们经脱水形成丙酮醛,丙酮醛再经催化发生水合重排反应而得到乳酸。不同催化剂需要对上述过程具有全部或部分的催化效果,才能得到良好的乳酸产率。图 2 显示了不同底物制备催化乳酸时的简易机理。

2.2 催化底物

从底物角度来说,丙糖(甘油醛、二羟基丙酮、甘

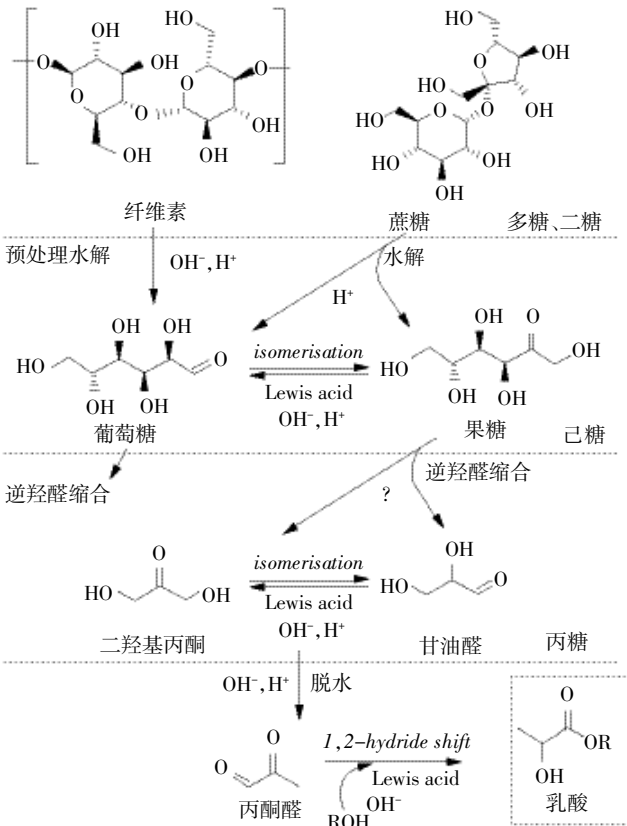


图 2 不同底物催化制备乳酸的简易机理图

Figure 2 Simple diagram of different substrates for the catalytic production of lactic acid

油)、己糖(葡萄糖、果糖)、纤维二糖、淀粉、半纤维素、纤维素等都经过相应的催化转化过程生成乳酸^[64-67]。糖类是构成淀粉、半纤维素和纤维素的基本单元,纤维素和半纤维素又是生物质资源中比重最大,来源最

丰富的种类。以糖类和纤维素等为底物进行乳酸的催化制备是利用生物质的基础。因此,在催化剂的筛选以及催化体系构建时通常以单糖为底物进行尝试。目前,大部分催化制备乳酸的科研及实践操作都是以糖类(甘油、葡萄糖等)为底物进行的。最近,实际生物质废弃物如秸秆、藻类、面包屑等也成功的经过催化转化过程产生乳酸^[68-70]。

2.2.1 三碳底物

丙糖是最容易被转化为乳酸的底物。甘油醛、二羟基丙酮和甘油是常用的 3 种三碳化合物,由于它们和乳酸都含有 3 个碳原子,只需简单的脱水重排或氧化即可制得乳酸,因此产率相对较高。甘油是其中研究最多的一种乳酸前驱物,它是生物柴油产业的主要副产物,近年来随着生物柴油大规模的生产,甘油产量增加迅速,对其后续利用研究也日益受到关注^[71]。以三碳化合物为底物催化制备乳酸的研究总结于表 5。

2.2.2 六碳底物

葡萄糖和果糖是最常用的己糖(C6)底物。由于纤维素及实际生物质通常需要水解为葡萄糖后再进行后续反应,因此葡萄糖常作为模型底物进行催化剂的筛选和反应体系的构建。以葡萄糖和果糖制备乳酸也能得到较好的产率。表 6 对目前以葡萄糖和果糖为底物的催化制备乳酸的研究进行了总结。

由表 6 可知,以葡萄糖和果糖制备乳酸的产率要明显低于以丙糖为底物的情况,虽然有些体系的乳酸产率能达到 70%左右,但大部分还处于较低水平,且反应温度较高,在很多方面仍有提高的空间。最近,本课题组开发了以 Ba(OH)₂ 为催化剂,在惰性气体保

表 5 三碳底物催化制备乳酸的研究

Table 5 Catalytic production of lactic acid from 3-C substrates

底物	催化剂	反应条件	溶剂	底物浓度	底物转化率	乳酸/乳酸酯产率	参考文献
二羟基丙酮	H-USY(Si/Al=6)	115 °C, 24 h	甲醇	1.25 mmol·L ⁻¹	>99%	96%	[72]
	Sn-beta(Si/Zn=125)	80 °C, 24 h	甲醇	1.25 mmol·L ⁻¹	100%	99%	[64]
	SnP-PEG2000	140 °C, 4 h	水	0.312 5 mol·L ⁻¹	100%	96%	[73]
甘油醛	H-USY(Si/Al=6)	115 °C, 24 h	甲醇	1.25 mmol·L ⁻¹	>99%	98%	[72]
	VOSO ₄	160 °C, 1.5 h, 2 MPa N ₂	水	3 mmol·L ⁻¹	>99%	91%	[74]
	Zr-SBA-15	240 °C, 1 h, 2.76 MPa N ₂	水	0.1 mol·L ⁻¹	100%	79%	[75]
甘油	Pt ¹ @C ^K	140 °C, 6 h, 6 MPa C ₂ H ₄	水	0.35 mol·L ⁻¹	99.9%	95%	[76]
	HPMo/C	60 °C, 5 h, 0.5 MPa O ₂	水	1.25 mol·L ⁻¹	98%	91%	[66]
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀				90%	79%	
	Cu(16)/HAP	230 °C, 2 h	水	1.1 mol·L ⁻¹	91%	81%	[77]
	Au-Pt/nCeO ₂	100 °C, 0.5 h, 0.62 MPa O ₂	水	0.2 mol·L ⁻¹	99%	80%	[78]
	AlPMo	60 °C, 5 h, 1 MPa O ₂	水	0.1 mol·L ⁻¹	94%	85%	[79]
	CrPMo				88%	76%	

表 6 六碳底物催化制备乳酸的研究
Table 6 Catalytic production of lactic acid from 6-C substrates

底物	催化剂	反应条件	溶剂	底物浓度	底物转化率	乳酸/乳酸酯产率	参考文献
葡萄糖	InCl ₃ ·4H ₂ O	200 ℃, 10 h	甲醇	2.5 mmol·L ⁻¹	97%	52%	[80]
	Sn-MCM-41 (Si/Sn=55)	160 ℃, 20 h	甲醇	0.125 mol·L ⁻¹	100%	43%	[81]
	Zn-Sn-Beta	190 ℃, 2 h	水	0.125 mol·L ⁻¹	>99%	48%	[60]
	CuTOAB/MgO	120 ℃, 1 h, 0.4 MPa Ar	水	0.5 mmol·L ⁻¹	>99%	73%	[82]
	NaOH-[IMEP]Cl	100 ℃, 0.5 h	水	0.025 mol·L ⁻¹	99.2%	63%	[83]
果糖	InCl ₃ ·4H ₂ O	200 ℃, 10 h	甲醇	2.5 mmol·L ⁻¹	97%	52%	[80]
	Zr-SBA-15	240 ℃, 6 h, 2.76 MPa, N ₂	甲醇	0.01 mol·L ⁻¹	100%	44%	[75]
	Sn-Beta (Si/Sn=125)	160 ℃, 20 h	甲醇	0.625 mmol·L ⁻¹	>99%	44%	[84]
	Sn(IV)-H ₂ SO ₄	210 ℃, 0.5 h	水	0.05 mol·L ⁻¹	100%	64%	[85]
	VOSO ₄	160 ℃, 1.5 h, 2 MPa N ₂	水	1 mmol·L ⁻¹	96%	58%	[74]

护下利用常温常压条件高效催化葡萄糖转化为乳酸的反应体系,大大降低了以糖为底物制备乳酸的反应温度,其最优产率可达 95.2%,改善了对反应条件的严苛要求^[86]。

2.2.3 纤维素及实际生物质底物

以纤维素为底物进行乳酸的催化制备是实验室研究阶段的重要目标,通过改良催化剂和催化体系,期望得到较高的纤维素转化率和乳酸产率。而以玉米芯、秸秆等实际农业废弃物类生物质进行催化转化则是试验研究的应用推广,也是基础研究的最终目的。这类催化报道尚不多见,主要的研究报道如表 7 所示。

由表 7 可看出,当以纤维素或实际生物质为底物时,反应温度更高,产率在 50%~65%左右。碱金属氧化物及碱金属氢氧化物是催化实际生物质制备乳酸的常用催化剂,具有较好的实用性。根据图 2 显示的

乳酸催化路径,以纤维素或实际生物质为底物进行催化时,催化过程需要经过水解、异构、逆羟醛缩合、水合重排等反应,通常催化剂和特定催化条件无法同时满足上述反应的要求,对乳酸的产率和选择性产生影响,导致催化效率不高。对新型催化剂的研制和新型催化体系的开发,有助于增加纤维素和实际生物质资源在催化制备乳酸工艺中的利用效率。

3 结论与展望

随着社会的进一步发展,乳酸的需求量和应用范围将会越来越大,高质量、低成本、更加绿色的制备乳酸是未来工业发展的主要方向。以生物质及其衍生糖类,尤其是农业、食品加工等有机废弃物为底物进行乳酸制备符合资源再生循环利用的理念,具有很高的环境和经济价值,将会得到更多的研究。

目前来看,发酵法制备乳酸仍将在工业生产乳酸

表 7 纤维素及实际生物质催化制备乳酸的研究
Table 7 Catalytic production of lactic acid from cellulose and raw biomass

底物	催化剂	反应条件	溶剂	底物浓度	底物转化率	乳酸/乳酸酯产率	参考文献
纤维素	PbNO ₃	190 ℃, 4 h, 3 MPa N ₂	水	5 g·L ⁻¹	/	67%	[63]
	Ho/K10(S)	240 ℃, 0.5 h, 2 MPa N ₂	水	10 g·L ⁻¹	100%	54%	[87]
	Er ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	240 ℃, 3 h, 2 MPa N ₂	水	6.67 g·L ⁻¹	/	45.8%	[88]
	VOSO ₄	180 ℃, 2 h, 2 MPa N ₂	水	0.2 g·L ⁻¹	/	54%	[74]
面包屑	NaOH	300 ℃, 0.5 h	水	12.5 g·L ⁻¹	/	34.5wt%	[68]
	KOH					38.1wt%	
	Ca(OH) ₂					73.1wt%	
玉米芯	Ca(OH) ₂	300 ℃, 0.5 h	水	24.6 g·L ⁻¹	/	44.8wt%	[89]
藻类	CaO	200 ℃, 1 h	水	20 g·L ⁻¹	/	13wt%	[70]
秸秆	MgO	220 ℃, 1 h	水	水解液	/	79.6wt%	[90]
	NiO-NaOH	260 ℃, 2 h	水	66.7 g·L ⁻¹	/	58.8wt%	[69]

注:“wt%”表示质量百分比。

方面占据主导地位,其工艺成熟,商业化应用实践丰富,具有明显优势。发酵法的改进将主要集中于以下几个方面:第一,对发酵微生物的筛选。通过基因工程和代谢工程的手段,筛选具有能够利用多种糖类高质量、高纯度的生产乳酸的菌株,增加菌体效率。第二,扩大底物来源。加大对农业废弃物、食品产业废弃物等价廉量大生物质资源的利用,降低乳酸生产成本。第三,优化发酵工艺。对乳酸发酵生产过程中的工艺步骤进行完善,降低操作成本,实现高效、经济、环境友好的生产手段。

化学催化法将是基础研究和工业化试验的主要领域。相对发酵法而言,其在反应效率和工艺操作上具有较大优势,发展潜力巨大。未来化学催化法的研究重点有:第一,开发更高效、绿色的催化剂。应发展简单、廉价、容易制备的催化剂材料,减少化学催化法的复杂性。第二,优化催化体系。降低催化过程中的反应温度,降低产物的分离回收难度,使整个催化过程更容易规模化操作。第三,提升对纤维素及实际生物质材料的催化效果。催化法对糖类的催化效率已经达到较高的水平,但对纤维素及实际生物质材料如秸秆等的乳酸产率仍较低,不利于其工业化。解决上述问题有助于发挥化学催化法生产乳酸的多种优势。

参考文献:

- [1] Agbor V B, Cicek N, Sparling R, et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 675-685.
- [2] Tekin K, Karagöz S, Bektaş S. A review of hydrothermal biomass processing[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 673-687.
- [3] Murchie E H, Pinto M, Horton P. Agriculture and the new challenges for photosynthesis research[J]. *New Phytologist*, 2009, 181(3): 532-552.
- [4] 冯玉杰, 王鑫, 李贺, 等. 基于微生物燃料电池技术的多元生物质生物产电研究进展[J]. *环境科学*, 2010, 31(10): 2525-2531.
FENG Yu-jie, WANG Xin, LI He, et al. Progress in electricity generation from biomass using microbial fuel cell(MFC)[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10): 2525-2531. (in Chinese)
- [5] 李谢昆, 周卫征, 郭颖, 等. 微藻生物质制备燃料乙醇关键技术研究进展[J]. *中国生物工程杂志*, 2014, 34(5): 92-99.
LI Xie-kun, ZHOU Wei-zheng, GUO Ying, et al. Research progress on bioethanol production with microalgae as feedstocks [J]. *China Biotechnology*, 2014, 34(5): 92-99. (in Chinese)
- [6] Venneström P N, Osmundsen C M, Christensen C H, et al. Beyond petrochemicals: The renewable chemicals industry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(45): 10502-10509.
- [7] 陆炳, 孔少飞, 韩斌, 等. 2007年中国大陆地区生物质燃烧排放污染物清单[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(2): 186-194.
LU Bing, KONG Shao-fei, HAN Bin, et al. Inventory of atmospheric pollutants discharged from biomass burning in China continent in 2007 [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(2): 186-194. (in Chinese)
- [8] 李欢, 杨仁斌, 陈亮. 秸秆能源利用模式分析及进展[J]. *农业环境科学学报*, 2007(B10): 628-631.
LI Huan, YANG Ren-bin, CHEN Liang. Utilization of crop straws in development of energy[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007 (B10): 628-631. (in Chinese)
- [9] Dusselier M, Wouwe P V, Dewaele A, et al. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: The role of chemocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5): 1415-1442.
- [10] Datta R, Henry M. Lactic acid: Recent advances in products, processes and technologies: A review [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2006, 81(7): 1119-1129.
- [11] 孙启梅, 乔凯, 王领民, 等. 发酵液中乳酸的分离提取研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(9): 2656-2662.
SUN Qi-mei, QIAO Kai, WANG Ling-min, et al. Advances in separation and purification of lactic acid from fermentation broths[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(9): 2656-2662. (in Chinese)
- [12] John R P, G. S A, Nampoothiri K M, et al. Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production [J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2): 145-152.
- [13] John R P, Nampoothiri K M, Pandey A. Fermentative production of lactic acid from biomass: An overview on process developments and future perspectives [J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2007, 74(3): 524-534.
- [14] Ahring B K, Traverso J J, Murali N, et al. Continuous fermentation of clarified corn stover hydrolysate for the production of lactic acid at high yield and productivity[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 109: 162-169.
- [15] Zhang L M, You T T, Zhang L. Comprehensive utilization of waste hemicelluloses during ethanol production to increase lactic acid yield: From pretreatment to fermentation[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2014, 7(1): 494.
- [16] Liu J, Wang Q, Wang S, et al. Effects of pretreatment on the microbial community and L-lactic acid production in vinasse fermentation [J]. *Journal of Biotechnology*, 2013, 164(2): 260-265.
- [17] Hama S, Mizuno S, Kihara M, et al. Production of D-lactic acid from hardwood pulp by mechanical milling followed by simultaneous saccharification and fermentation using metabolically engineered *Lactobacillus plantarum*[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 187: 167-172.
- [18] 姜旭, 王丽敏, 张桂敏, 等. 基因工程菌发酵生产L-乳酸研究进展[J]. *生物工程学报*, 2013, 29(10): 1398-1410.
JIANG Xu, WANG Li-min, ZHANG Gui-min, et al. Recent developments in L-lactate fermentation by genetically modified microorganisms[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2013, 29(10): 1398-1410. (in Chinese)
- [19] 杜仁鹏, 穆立蕾, 葛菁萍, 等. 微生物利用农业有机废物发酵产乳酸的研究进展[J]. *中国农学通报*, 2016, 32(8): 44-49.
DU Ren-peng, MU Li-qiang, GE Jing-ping, et al. A review of microbial fermentation of lactic acid from agricultural organic wastes [J].

- Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(8):44-49.(in Chinese)
- [20] Jiang Y, Guo J, Li Y, et al. Optimisation of lactic acid fermentation for improved vinegar flavour during rosy vinegar brewing[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2010, 90(8):1334-1339.
- [21] 周颖, 高晓峰, 霍贵成. 发酵法生产乳酸的研究进展[J]. 食品工业, 2015, 36(4):240-244.
ZHOU Ying, GAO Xiao-feng, HUO Gui-cheng. Advance of lactic acid produced by fermentation research[J]. *Food Industry*, 2015, 36(4):240-244.(in Chinese)
- [22] Abdel-Rahman M A, Tashiro Y, Sonomoto K. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes[J]. *Biotechnology Advances*, 2013, 31(6):877-902.
- [23] Taskin M, Esim N, Ortucu S. Efficient production of L-lactic acid from chicken feather protein hydrolysate and sugar beet molasses by the newly isolated *Rhizopus oryzae* TS-61[J]. *Food & Bioproducts Processing*, 2012, 90(4):773-779.
- [24] Bulut S, Elibol M, Ozer D. Effect of different carbon sources on L(+) - lactic acid production by *Rhizopus oryzae*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, 21(1):33-37.
- [25] Maneeboon T, Vanichsriratanana W, Pomchaitaward C, et al. Optimization of lactic acid production by pellet-form *Rhizopus oryzae* in 3-L airlift bioreactor using response surface methodology[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2010, 161(1):137-146.
- [26] Liu Y, Liao W, Liu C, et al. Optimization of L-(+)-lactic acid production using pelletized filamentous *Rhizopus oryzae* NRRL 395[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2006, 131(1):844-853.
- [27] Hirayama S, Ueda R. Production of optically pure D-lactic acid by *Nannochlorum* sp. 26A4[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, 119(1):71.
- [28] Ducat D C, Way J C, Silver P A. Engineering cyanobacteria to generate high-value products[J]. *Trends in Biotechnology*, 2011, 29(2):95-103.
- [29] Miura S, Arimura T, Itoda N, et al. Production of L-lactic acid from corn cob[J]. *Journal of Bioscience & Bioengineering*, 2004, 97(3):153-157.
- [30] 王杏文, 葛春梅, 沈寿国, 等. 秸秆预处理对米根霉发酵产 L-乳酸的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(8):4418-4419, 4474.
WANG Xing-wen, GE Chun-mei, SHEN Shou-guo, et al. The effect of pretreatment of stover on the L-lactic acid production by *Rhizopus oryzae*[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2011, 39(8):4418-4419, 4474. (in Chinese)
- [31] Maas R H W, Bakker R R, Jansen M L A, et al. Lactic acid production from lime-treated wheat straw by *Bacillus coagulans*; Neutralization of acid by fed-batch addition of alkaline substrate[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 78(5):751-758.
- [32] Tanaka T, Hoshina M, Tanabe S, et al. Production of D-lactic acid from defatted rice bran by simultaneous saccharification and fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(2):211-217.
- [33] Adsul M G, Varma A J, Gokhale D V. Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2006, 9(1):58-62.
- [34] Jawad A H, Alkarkhi A F M, Jason O C, et al. Production of the lactic acid from mango peel waste-factorial experiment[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2013, 25(1):39-45.
- [35] 唐勇, 苏肇秦, 赵丹青, 等. 木质纤维素生物炼制及乳酸制备研究进展[J]. 绿色科技, 2011(1):169-173.
TANG Yong, SU Zhao-qin, ZHAO Dan-qing, et al. Progress of study on biorefinery and preparation process of lactic acid from lignocellulosic biomass[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2011(1):169-173.(in Chinese)
- [36] 康广博, 袁兴中, 曾光明, 等. 酸-超声波预处理及糖化水解稻草研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2):375-379.
KANG Guang-bo, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, et al. Study on ultrasound-assisted acid pretreatment of rice straw and its enzymatic hydrolysis[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2):375-379.(in Chinese)
- [37] Laopaiboon P, Thani A, Leelavatcharamas V, et al. Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3):1036-1043.
- [38] 汪群慧, 马鸿志, 王旭明, 等. 厨余垃圾的资源化技术[J]. 现代化工, 2004, 24(7):56-59.
WANG Qun-hui, MA Hong-zhi, WANG Xu-ming, et al. Resource recycling technology of food wastes [J]. *Modern Chemical Industry*, 2004, 24(7):56-59.(in Chinese)
- [39] 赵贵丽, 罗爱平, 邴娅新, 等. 鼠李糖乳杆菌发酵豆渣、黄浆水产 L-乳酸初探[J]. 食品工业科技, 2013, 34(13):178-180.
ZHAO Gui-li, LUO Ai-ping, BING Ya-xin, et al. Optimizing the fermentation techniques of bean dregs and yellow serofluid by LGG to produce L-Lactic acid[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(13):178-180.(in Chinese)
- [40] 李建, 叶翔. 酒糟综合利用多元化研究[J]. 中国酿造, 2013, 32(12):121-124.
LI Jian, YE Xiang. Comprehensive utilization diversification of distiller's grains[J]. *China Brewing*, 2013, 32(12):121-124.(in Chinese)
- [41] 张波, 何晶晶, 邵立明, 等. pH 和发酵时间对厨余垃圾发酵产乳酸及光学特性的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(4):881-885.
ZHANG Bo, HE Pin-jing, SHAO Li-ming, et al. Effect of pH and fermentation time on yield and optical purity of lactic acid from kitchen wastes fermentation[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4):881-885. (in Chinese)
- [42] Zhang B, He P J, Ye N F, et al. Enhanced isomer purity of lactic acid from the non-sterile fermentation of kitchen wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(4):855-862.
- [43] Büyükkileci A O, Harsa S. Batch production of L(+) lactic acid from whey by *Lactobacillus casei* (NRRL B-441)[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2004, 79(9):1036-1040.
- [44] Fakhravar S, Najafpour G, Heris S Z, et al. Fermentative lactic acid from deproteinized whey using *Lactobacillus bulgaricus* in batch culture[J]. *World Applied Sciences Journal*, 2012, 17(9):1083-1086.
- [45] Bustos G, Moldes A B, Cruz J M, et al. Production of fermentable media from vine-trimming wastes and bioconversion into lactic acid by *Lacto-*

- bacillus pentosus* [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2005, 84(15):2105–2112.
- [46] Budhavarman N K, Fan Z. Production of lactic acid from paper sludge using acid-tolerant, thermophilic *Bacillus coagulans* strains[J]. *Biore-source Technology*, 2009, 100(23):5966–5972.
- [47] Park E Y, Kosakai Y, Okabe M. Efficient production of L-(+)-lactic acid using mycelial cotton-like flocs of *Rhizopus oryzae* in an air-lift bioreactor[J]. *Biotechnology Progress*, 1998, 14(5):699–704.
- [48] Nakasaki K, Adachi T. Effects of intermittent addition of cellulase for production of L-lactic acid from wastewater sludge by simultaneous saccharification and fermentation[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2003, 82(3):263–270.
- [49] Román A, Yáñez R, Garrote G, et al. SSF production of lactic acid from cellulosic biosludges[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10):4247–4254.
- [50] Wee Y J, Yun J D, Ryu H W. Biotechnological production of L-(+)-lactic acid from wood hydrolyzate by batch fermentation of *Enterococcus faecalis* [J]. *Biotechnology Letters*, 2004, 26(1):71–74.
- [51] Talukder M M R, Das P, Wu J C. Microalgae (*Nannochloropsis salina*) biomass to lactic acid and lipid[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 68(3):109–113.
- [52] Nguyen C M, Kim J S, Hwang H J, et al. Production of L-lactic acid from a green microalga, *Hydrodictyon reticulatum*, by *Lactobacillus paracasei* LA104 isolated from the traditional Korean food, makgeolli [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110(2):552–559.
- [53] Posada J A, Rincón L E, Cardona C A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 111(5):282–293.
- [54] 洪安安, 程可可, 孙 燕, 等. 代谢甘油高产乳酸的菌种选育及培养基优化[J]. 微生物学通报, 2009, 36(8):1195–1199.
- HONG An-an, CHENG Ke-ke, SUN Yan, et al. Strain screening for bioconversion of glycerol to lactic acid and optimization of culture medium[J]. *Microbiology*, 2009, 36(8):1195–1199. (in Chinese)
- [55] 田康明, 石贵阳, 路福平, 等. 代谢工程大肠杆菌利用甘油高效合成 L-乳酸[J]. 生物工程学报, 2013, 29(9):1268–1277.
- TIAN Kang-ming, SHI Gui-yang, LU Fu-ping, et al. High-efficiency L-lactate production from glycerol by metabolically engineered *Escherichia coli* [J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2013, 29(9):1268–1277. (in Chinese)
- [56] Tian Kang ming, Chen Xian zhong, Shen Wei, et al. High-efficiency conversion of glycerol to D-lactic acid with metabolically engineered *Escherichia coli* [J]. *African Journal of Biotechnology*, 2012, 11(21):4860–4867.
- [57] Mazumdar S, Blankschien M D, Clomburg J M, et al. Efficient synthesis of L-lactic acid from glycerol by metabolically engineered *Escherichia coli* [J]. *Microbial Cell Factories*, 2013, 12(1):1–11.
- [58] Mäki-Arvela P, Simakova I L, Salmi T, et al. Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3):1909–1971.
- [59] Huo Z, Fang Y, Ren D, et al. Selective conversion of glucose into lactic acid with transition metal ions in diluted aqueous NaOH solution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(12):2765–2771.
- [60] Dong W, Zheng S, Peng B, et al. Selective chemical conversion of sugars in aqueous solutions without alkali to lactic acid over a Zn–Sn–beta lewis acid–base catalyst[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:26713.
- [61] Yan X, Jini F, Kishita A, et al. Formation of lactic acid from cellulosic biomass by alkaline hydrothermal reaction[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 987(1):9995–9999.
- [62] Jia D, Zhang Z, Yao G, et al. Hydrothermal conversion of glucose into lactic acid with sodium silicate as a base catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2016, 263:112–116.
- [63] Wang Y, Deng W, Wang B, et al. Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead (II) ions in water[J]. *Nature Communications*, 2013, 4:2141.
- [64] Taarning E, Saravanamurugan S, Holm M S, et al. Zeolite-catalyzed isomerization of triose sugars[J]. *ChemSuschem*, 2009, 2(7):625–627.
- [65] Onda A, Ochi T, Kajiyoshi K, et al. A new chemical process for catalytic conversion of D-glucose into lactic acid and gluconic acid[J]. *Applied Catalysis A General*, 2008, 343(1–2):49–54.
- [66] Tao M, Yi X, Delidovich I, et al. Heteropolyacid-catalyzed oxidation of glycerol into lactic acid under mild base-free conditions[J]. *ChemSuschem*, 2015, 8(24):4195–4201.
- [67] Yang X, Yang L, Fan W, et al. Effect of redox properties of LaCoO_3 perovskite catalyst on production of lactic acid from cellulosic biomass[J]. *Catalysis Today*, 2016, 269:56–64.
- [68] Sánchez C, Serrano L, Llano-Ponte R, et al. Bread residues conversion into lactic acid by alkaline hydrothermal treatments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250(6):326–330.
- [69] Younas R, Zhang S, Zhang L, et al. Lactic acid production from rice straw in alkaline hydrothermal conditions in presence of NiO nanoplates[J]. *Catalysis Today*, 2016, 274:40–48.
- [70] Jeon W, Ban C, Park G, et al. Hydrothermal conversion of macroalgae-derived alginate to lactic acid catalyzed by metal oxides[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 6(4):1146–1156.
- [71] 张震忠, 邹润英, 邓家英, 等. 甘油作绿色溶剂在有机合成中的应用研究进展[J]. 有机化学, 2015, 35(6):1238–1249.
- ZHANG Xia-zhong, ZOU Run-ying, DENG Jia-ying, et al. Recent progress of glycerol as green solvents in organic synthesis[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2015, 35(6):1238–1249. (in Chinese)
- [72] West R M, Holm M S, Saravanamurugan S, et al. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 269(1):122–130.
- [73] Wang X, Liang F, Huang C, et al. Siliceous tin phosphates as effective bifunctional catalysts for selective conversion of dihydroxyacetone to lactic acid[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(17):6551–6560.
- [74] Tang Z, Deng W, Wang Y, et al. Transformation of cellulose and its derived carbohydrates into formic and lactic acids catalyzed by vanadyl cations[J]. *ChemSuschem*, 2014, 7(6):1557.
- [75] Yang L, Yang X, Tian E, et al. Mechanistic insights into the production of methyl lactate by catalytic conversion of carbohydrates on mesoporous Zr–SBA-15[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 333:207–216.
- [76] Oberhauser W, Evangelisti C, Tiozzo C, et al. Lactic acid from glycerol

- by ethylene-stabilized platinum-nanoparticles[J]. *Acs Catalysis*, 2016, 6(3):1671-1674.
- [77] Yin H, Zhang C, Yin H, et al. Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288:332-343.
- [78] Purushothaman R K P, Haveren J V, Es D S V, et al. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 147(147):92-100.
- [79] Tao M, Zhang D, Deng X, et al. Lewis-acid-promoted catalytic cascade conversion of glycerol to lactic acid by polyoxometalates[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(16):3332-3335.
- [80] Nemoto K, Hirano Y, Hirata K I, et al. Cooperative In-Sn catalyst system for efficient methyl lactate synthesis from biomass-derived sugars [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 183:8-17.
- [81] Murillo B. Conversion of glucose to lactic acid derivatives with mesoporous Sn-MCM-41 and microporous titanosilicates[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(9):1344-1350.
- [82] Choudhary H, Ebitani K. A convenient surfactant-mediated hydrothermal approach to control supported copper oxide species for catalytic upgrading of glucose to lactic acid[J]. *Chemnanomat*, 2015, 1(7):511-516.
- [83] Wang X, Song Y, Huang C, et al. Lactic acid production from glucose over polymer catalysts in aqueous alkaline solution under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(9):4234-4240.
- [84] Holm M S, Saravanamurugan S, Taarning E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts[J]. *Science*, 2010, 328(5978):602-605.
- [85] Santos J B D. Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(110):90952-90959.
- [86] Li L, Shen F, Smith R L, et al. Quantitative chemocatalytic production of lactic acid from glucose under anaerobic conditions at room temperature[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(1):76-81.
- [87] Wang F F, Liu J, Li H, et al. Conversion of cellulose to lactic acid catalyzed by erbium-exchanged montmorillonite K10[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(4):2455-2463.
- [88] Li H, Ren H-F, Zhao B-W, et al. Production of lactic acid from cellulose catalyzed by alumina-supported Er₂O₃ catalysts[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(9):7199-7211.
- [89] Sánchez C, Egiús I, García A, et al. Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181-182(2):655-660.
- [90] He T, Jiang Z, Wu P, et al. Fractionation for further conversion: From raw corn stover to lactic acid[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:38623.