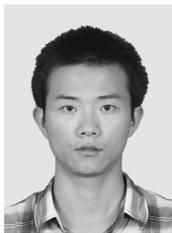


超低酸性环境中 Ru/C 催化纤维二糖一步法 制备山梨醇的研究



LI Ji-biao

李计彪, 武书彬*, 张军

(华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 以 Ru/C 为催化剂, 在超低酸环境和氢气气氛下, 将纤维二糖一步转化制备山梨醇。考察了反应温度、反应时间以及催化剂用量对山梨醇产率的影响。实验结果表明, 在 0.05% H_3PO_4 环境, Ru/C 催化剂用量 15%, 转速为 600 r/min, 反应温度为 458 K 以及 3 MPa 氢气条件下反应 1 h, 产物山梨醇的产率最高, 可达到 87.1%。同时, 催化剂重复利用研究表明 Ru/C 是一种较理想的氢化

反应催化剂, 可重复利用且催化效率较高。

关键词: Ru/C; 超低酸; 纤维二糖; 山梨醇

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)06-0037-04

Direct Catalytic Conversion of Cellobiose into Sorbitol in Extremely Low Acid over Ruthenium Catalysts

LI Ji-biao, WU Shu-bin, ZHANG Jun

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Ru/C catalyst and extremely low acid were employed for one-step conversion of cellobiose into sorbitol in the presence of hydrogen. Effects of reaction temperature, reaction time and catalyst usage on sorbitol yield were discussed. Experimental results showed that the highest sorbitol yield of 87.1% was obtained at reaction temperature of 458 K and catalyst usage of 15% for 1 h under 3 MPa H_2 with the stirring rate of 600 r/min. Meanwhile, catalyst recycling showed that Ru/C was an ideal hydrogenation catalyst with high catalytic efficiency, which could be recycled several times.

Key words: Ru/C; extremely low acid; cellobiose; sorbitol

山梨醇(*D*-sorbitol)又名葡萄糖醇, 是一种重要的化工原料, 在食品、药物、化妆品以及烟草等行业得到了普通应用, 其广泛分布于自然界植物果实中, 1872 年法国化学家 Joseph Boussingault 首先从山梨树果汁中分离得到^[1]。山梨醇在美国早已作为公认的安全物质 (GRAS) 加以使用, FAO/WHO 组织 1982 年决定对其每日允许摄入量值 (ADI) 不作规定^[2]。我国《食品添加剂使用卫生标准》GB2760-1996 规定了日常生活食品生产使用量标准^[3], 我国山梨醇主要用于生产 V_C ^[4-5], 也可以作为食品增塑剂制成小麦面筋蛋白膜^[6]。早期研究主要采用雷尼镍或者钌催化剂催化葡萄糖氢化制备山梨醇, 反应后得到山梨醇的产率及选择性很高^[7-9]。随着原料价格上涨, 近年来, 研究采用生物质资源为原料^[10-11], 在相对较温和的条件下用不同的催化剂一步法转化制备山梨醇。Fukuoka 等^[12]报道了在水相体系下, Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂催化纤维素加氢制备山梨醇的反应, 在 463 K 反应 24 h 后, 山梨醇产率为 25%。Luo 等^[13]发明两步法催化转化纤维素, 利用高温液态水形成的可逆酸性, 以 Ru/C 为催化剂, 在 518 K 和 6 MPa H_2 条件下, 纤维素转化率达到 85.5%, 其中山梨醇产率为 29.6%。随后 Ru/CNT 催化

收稿日期: 2011-11-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176095); 广州市科技计划项目(2010Y1-C071); 广东省部研重大专项(2011A0902006 号)

作者简介: 李计彪(1988-), 男, 湖北荆州人, 硕士生, 主要从事生物质资源转化利用方向的研究

* 通讯作者: 武书彬, 教授, 博士生导师, 从事植物纤维类生物质化学结构、植物纤维类生物质转化为清洁能源和化工原料等方面的研究; E-mail: shubinwu@scut.edu.cn。

剂被用于催化纤维素转化得到山梨醇,山梨醇的得率达到 36%^[14],但是纤维素转化制备山梨醇面临的主要问题是纤维素难水解、反应时间长、产物复杂以及山梨醇产率较低。因此,纤维二糖逐渐被用作原料一步法制备山梨醇,因为其易溶于水且在酸性条件下水解快,可得到大量的葡萄糖,然后葡萄糖可直接进行加氢制备山梨醇。Deng 等^[15]以纳米碳管为载体制备 Ru/CNT 催化剂催化纤维二糖制备山梨醇,在 458 K 下山梨醇产率可达 87%。本研究提出了一条简单可行的催化纤维二糖转化制备山梨醇的反应途径,即以 Ru/C 为催化剂,在超低酸环境下催化纤维二糖直接转化制备山梨醇,考察了各反应参数以及 Ru/C 催化剂循环使用对山梨醇产率的影响。研究结果将会为连续法催化纤维素等生物质资源制备山梨醇打下良好的基础,即先采用稀酸或者超低酸催化纤维素水解得到葡萄糖,然后在反应釜内对水解产物进行催化加氢得到山梨醇。

1 实验

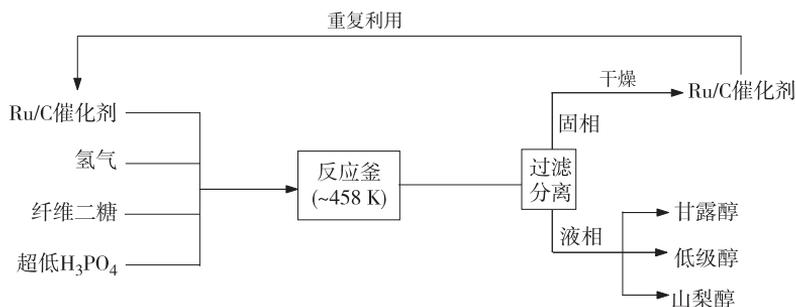
1.1 主要药品及仪器

纤维二糖(上海伯奥生物科技有限公司,分析纯);雷尼镍,山梨醇,5% Ru/C,5% Pd/C,铝镍合金(上海晶纯试剂有限公司,分析纯)。

5500 型反应釜,美国 PARR 公司;ICS-3000 型离子色谱仪,美国戴安公司。

1.2 实验方法

Ru/C 催化纤维二糖一步转化制备山梨醇的反应主要是在高压反应釜内完成。将 0.25 g 纤维二糖及 25 mL 0.05% H₃PO₄ 加入到反应釜内,并加入一定量的氢化催化剂,封闭反应釜,采用氢气排空釜内的空气后,加入 3 MPa 氢气,然后开始加热并以 600 r/min 进行搅拌,反应一定时间后取出反应物,过滤分离得到液体产物,反应过程如下所示。



通过离子色谱进行分析检测产物中的山梨醇含量,反应液中的纤维二糖残留量。同时,反应后的催化剂经过简单的真空干燥处理,再用于催化剂的重复利用实验。

1.3 离子色谱检测方法测定产物中山梨醇含量

积分安培电化学检测器(Au 为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极),CarboPacTM PA1 糖分析柱,CarboPacTM PA1 糖保护柱。检测条件为:淋洗液为 NaOH 和 CH₃COONa,柱温 303 K,流速为 0.25 mL/min,进样量 50 μL。

2 结果与讨论

2.1 酸性环境对山梨醇产率的影响

整个反应的第一部分对随后的氢化反应起到决定性的作用,因此在 1.2 节的反应条件下,453 K,0.037 5 g Ru/C,反应 1 h 用不同的无机酸来催化纤维二糖水解。实验结果如表 1 所示,磷酸的催化效果明显优于硝酸和硫酸,而且当反应溶液为纯水时,也有部分山梨醇产生,这主要是由于在高温条件下水溶液的性质会发生改变,当反应温度达到近临界温度时水具有部分酸性^[16],因此

表 1 酸性环境对纤维二糖转化为山梨醇的影响

Table 1 Effect of acid condition on the conversion of cellobiose into sorbitol

反应溶液 reaction solution	溶液 pH 值 pH value	山梨醇产率/% sorbitol yield
H ₂ O	6.26	28.22
0.05% H ₂ SO ₄	2.04	69.91
0.05% HNO ₃	2.08	7.51
0.05% H ₃ PO ₄	2.43	80.74

具有一定的催化水解作用。比较各超低酸的 pH 值,超低磷酸的 pH 值并不是最低的,超低硫酸和硝酸的 pH 值较接近,但是实验得出的结果与其 pH 值变化并不一致,这可能是由于在高温下反应体系的不同酸自身的酸性发生改变,从而影响纤维二糖的水解得到葡萄糖,最终影响葡萄糖氢化得到山梨醇的产率。因此,选择超低磷酸为最佳的酸性反应环境。

2.2 氢化催化剂对山梨醇产率的影响

整个反应过程包括两条途径,即纤维二糖水解和葡萄糖氢化,这两个过程对纤维二糖一步法制备山梨醇都很关键。在 1.2 节的实验条件下探讨 0.037 5 g 不同催化剂 453 K,反应 1 h 对山梨醇产率的影响,结果见表 2。由表 2 可以看出,Ru/C 显示出了最高的催化活性,这与之前的研究结果一致^[9]。其他的催化剂例如 Pd/C, Ni 和铝镍合金的催化效果较差,反应后仍有大量的葡萄糖残留在反应液中。因此,最佳的氢化催化剂选定为 Ru/C。

表 2 氢化催化剂对山梨醇产率的影响
Table 2 Effect of hydrogenation catalysts on sorbitol yield

催化剂 catalyst	产率 yield/%	
	葡萄糖 glucose	山梨醇 sorbitol
Ru/C	80.74	0
Pd/C	20.83	52.38
Ni	12.22	48.49
Ai-Ni	3.44	61.95

2.3 反应温度对山梨醇产率的影响

在不同反应温度其它条件相同下,从山梨醇的产率(图 1)可以看出,温度对山梨醇的产率影响较大。反应初期,山梨醇的产率随着反应温度的升高快速增加,其中主要的原因是随着反应温度的升高,纤维二糖水解得到的葡萄糖则越多,同时葡萄糖快速与氢气进行反应生成山梨醇,此时基本不发生副反应。随着反应的进行,山梨醇产率达到最高,此时反应温度为 458 K,反应时间为 1 h。当反应时间继续延长,反应温度从 443 K 增加到 473 K 时,部分生成的山梨醇开始发生降解反应,特别是在 473 K,这是因为在氢气气氛和高温条件下山梨醇易被降解,最终导致山梨醇产率下降。综合考虑,选择 458 K 为最佳反应温度。

2.4 催化剂用量和反应时间对山梨醇产率的影响

在 1.2 节的反应条件下,458 K 催化剂用量与山梨醇产率关系如图 2 所示。

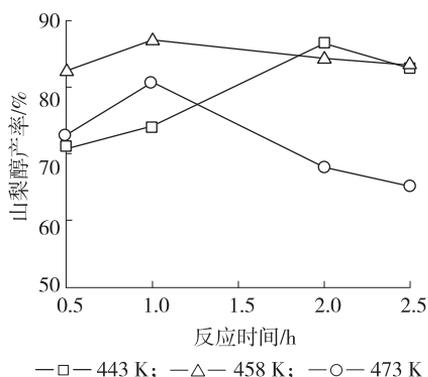


图 1 反应温度和反应时间对山梨醇产率的影响

Fig. 1 Effect of temperature and time on sorbitol yield

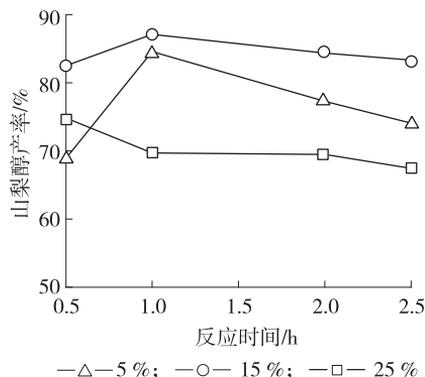


图 2 催化剂用量和反应时间对山梨醇的产率的影响

Fig. 2 Effect of catalyst dosage and time on sorbitol yield

反应初始阶段,山梨醇产率随着钌碳催化剂用量的提高而不断增加,此时水解得到的葡萄糖基本都转化为山梨醇。当反应 1 h,催化剂用量为 15 % 时,山梨醇产率达 87.1 %,继续增加催化剂用量至 25 %,则生成的山梨醇快速降解,产率明显下降。在催化剂用量分别为 5 % 和 25 %,反应时间为 1 h 和 0.5 h 时,反应基本达到平衡。然而,从图中可以看出,反应时间的延长并不利于山梨醇的生成。从实验成本和催化效率角度考虑,选择最佳实验条件为:催化剂用量 15 %,反应时间 1 h。

2.5 催化剂的循环使用效果评价

非均相催化剂的长期稳定性是实际使用过程中一个极其重要的指标,因为催化剂的成本决定了其在工业化过程中的使用。在 0.25 g 纤维二糖,0.037 5 g Ru/C, 25 mL 0.05 % H_3PO_4 , 600 r/min, 458 K, 3 MPa H_2 , 1 h 的反应条件下,对于催化剂的循环使用效果进行了考察(见表 3)。从表 3 可以看出,催化剂在使用几次后山梨醇得率下降较明显,由于催化剂在反应后只经过过滤干燥处理,并没有经过煅烧、还原等复杂的活化过程,而且在反应过程中山梨醇及其降解产物等会吸附在催化剂表面,相对增加了其载体碳的含量,导致钌的实际负载量降低,使得在催化剂重复利用实验中催化剂活性下降较明显。但钌碳催化剂经 4 次使用后山梨醇产率仍能达到 41.4 %,这进一步表明钌碳具有较好催化活性。

表 3 催化剂的循环使用对山梨醇产率的影响

Table 3 Effect of catalyst recycling on sorbitol yield

催化剂使用次数 catalyst used times	葡萄糖得率/% glucose yield	山梨醇得率/% sorbitol yield
1	0	87.1
2	19.5	53.6
3	27.9	62.7
4	37.5	41.4

3 结论

在超低酸性反应环境和氢气气氛下采用 Ru/C 为催化剂催化纤维二糖一步转化制备山梨醇。实验表明,超低酸环境、氢化催化剂种类与用量、反应温度以及反应时间对山梨醇得率有着重要的影响。超低磷酸以及 Ru/C 催化剂显示出了较好的催化效果;实验过程中反应温度不能过高,否则易导致生成的山梨醇进一步发生氢解反应。纤维二糖向山梨醇的转化在 1 h 左右基本完成;适当提高催化剂用量可明显提高山梨醇的产率。在 0.05 % H_3PO_4 环境,Ru/C 催化剂用量为 15 %,转速为 600 r/min,反应温度为 458 K 以及 3 MPa 氢气条件下反应 1 h,山梨醇产率可达到 87.1 %。同时,催化剂重复利用研究表明 Ru/C 是一种较理想的氢化反应催化剂,可重复利用且催化效率较高。

参考文献:

- [1] 周日尤,伍玉碧.我国山梨醇工业的现状与发展[J].现代化工,2000,20(9):49-51.
- [2] 刘垚,高群玉,蔡丽明.山梨醇制备功能及其在食品工业中的应用[J].中国酿造,2007(11):1-3.
- [3] 潘道东.功能性食品添加剂[M].北京:中国轻工业出版社,2006:103-105.
- [4] 汪薇,罗威,罗立新,等.山梨醇的研究开发进展[J].中国食品添加剂,2004(1):77-80.
- [5] 李祥君.中国山梨醇的竞争能力快速提升[C].中国玉米化工国际论坛,2007,93:96.
- [6] 李振华,王金水,赵谋明.山梨醇为增塑剂制成小麦面筋蛋白膜特性研究[J].粮食与油脂,2005(9):18-21.
- [7] GALLEZOT P, CERINO P J, BLANC B, et al. Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1994, 146(1):93-102.
- [8] HOFFER B W, CREZEE E, DEVRED F, et al. The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of *D*-glucose to *D*-sorbitol[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 253(2):437-452.
- [9] HOFFER B W, CREZEE E, MOOIJMAN P R M, et al. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of *D*-glucose[J]. Catalysis Today, 2003, 79/80:35-41.
- [10] 王勇,邹献武,秦特夫.生物质醇解重质油燃烧动力学研究[J].林产化学与工业,2012,32(1):36-38.
- [11] 邹献武,秦特夫,黄洛华.生物质醇解轻油精炼过程研究[J].林产化学与工业,2012,32(2):21-24.
- [12] FUKUOKA A, DHEPE P L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(31):5161-5163.
- [13] LUO Chen, WANG Shuai, LIU Hai-chao. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(40):7636-7639.
- [14] DENG Wei-ping, TAN Xue-song, FANG Wen-hao, et al. Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst[J]. Catalysis Letters, 2009, 133(1/2):167-174.
- [15] DENG Wei-ping, LIU Mi, TAN Xue-song, et al. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2010, 271(1):22-32.
- [16] KRUSE A, DINJUS E. Hot compressed water as reaction medium and reactant[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 39(3):362-380.