

液相还原法制备纳米 Ru/C 催化剂用于 葡萄糖加氢制山梨醇

高婷婷, 江志东

(上海交通大学化学化工学院, 上海市绝缘与老化重点实验室, 上海 200240)

摘要:研究了液相还原法将纳米 Ru 负载于活性炭载体上, 将制备的 Ru(5%)/C 催化剂在葡萄糖加氢反应中进行测试。考察了活性炭预处理、负载及还原顺序和稳定剂对用拟一级反应速率常数 k_{M} 表示的反应活性的影响。结果表明, 活性炭载体经过氧化处理, Ru 前驱体先负载后还原, 且加入适当稳定剂制备的催化剂催化性能最好。用 XRD 和 TEM 对还原后的 Ru/C 催化剂进行了表征, 证明钌处于高分散零价态, 平均粒径 < 1 nm。这种高分散 Ru/C 催化剂比同类商用催化剂的活性高了 15% 左右。

关键词:液相还原; Ru/C; 葡萄糖; 加氢; 稳定剂

中图分类号:TQ016

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0073-04

Nano Ru/C catalysts prepared by liquid phase reduction for hydrogenation of glucose to sorbitol

GAO Ting-ting, JIANG Zhi-dong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai Key Laboratory of Electric Insulation and Thermal Aging, Shanghai 200240, China)

Abstract: The highly dispersed nano Ru particles supported on activated carbon are prepared by liquid phase reduction. The obtained Ru (5 wt. %)/C catalysts are tested in hydrogenation of glucose to sorbitol. The influences of activated carbon pretreatment, the sequence of impregnation and reduction, the presence of stabilizers are studied. The results show that oxidation of activated carbon before impregnation, retard of reduction during impregnation and addition of certain stabilizer are all beneficial to improving the catalytic activity, which can be presented by the pseudo first order reaction rate constant k_{M} . Characterization of TEM and XRD have proven that Ru is in zero valence state, and finely dispersed at the average particle size < 1 nm. This highly dispersed Ru/C is $\sim 15\%$ more active than the commercial Ru/C catalysts sold in the market.

Key words: liquid phase reduction; Ru/C; glucose; hydrogenation; stabilizer

山梨醇是一种用途广泛的化工原料, 在食品、日化、医药等行业应用广泛^[1-2]。生产山梨醇的方法主要有氢化法、电化学法和发酵法^[3-4], 其中氢化法是目前最常用的生产方法, 以蔗糖、淀粉、葡萄糖等为原料通过催化加氢反应制得, 而反应所用催化剂成为最重要的一环。在葡萄糖加氢制备山梨醇的过程中, 应用最普遍的是 Raney-Ni 催化剂^[5-7], 然而, Ni 不耐酸腐蚀, 在 pH 偏酸的反应条件下易失活并流失到产品中, 需要净化处理。近年来, 人们把目光投向新型催化剂的开发研究, 其中 Ru/C 催化剂是研究和开发的热点^[7-10]。Ru 耐微酸环境腐蚀, 反应活性和选择性都更高, 产物基本无需后处理, 尤其适合固定床连续反应, 可大大降低能耗和产品净化费用。

与 Raney-Ni 不同, Ru/C 催化剂在使用前需要还原。一般采用气相还原法^[9], 即先将 Ru 的前驱体负载于活性炭上, 再干燥, 通氢气在一定的温度下还原。对于釜式反应器常用的粉末催化剂需要预先

还原才能使用, 气相还原比较麻烦, 也难以控制。液相还原法制备 Ru/C 催化剂^[9], 可以在负载 Ru 前驱体的同时或者相继进行; 反应低温, 也无需通入氢气; 流程简单, 节约了成本。影响液相还原法制备 Ru/C 催化剂的因素主要有^[8,9]: 载体的预处理、溶液 pH、还原剂的种类及浓度、还原温度和助剂等。之前的报导大多是关于载体预处理以及还原剂的种类和还原条件(溶液 pH、浓度、还原温度等)的影响^[10-11], 而加入稳定剂也大多是在制备纳米金属颗粒的情况下^[12], 对于制备负载型纳米催化剂方面加入稳定剂的报导却很少。

笔者主要考察了还原剂加入时机以及添加稳定剂对 Ru/C 催化剂的影响。

1 实验部分

1.1 原料

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 上海久岳化工有限公司生产; 活性炭, 国药集团生产; 硝酸、双氧水、无水乙二醇、葡

葡萄糖,上海凌峰化学试剂有限公司生产;无水乙醇,常熟市鸿盛精细化工有限公司生产。

1.2 活性炭的预处理

用一定浓度的硝酸在一定温度下处理一段时间,然后经过双氧水氧化处理,过滤,洗涤至中性,干燥。

1.3 催化剂的制备

采用乙二醇还原法制备 Ru 负载量为 5% 的 Ru/C 催化剂,对还原剂乙二醇的加入时机和稳定剂的作用进行了考察,制备了 3 种 Ru/C 催化剂样品,分别标识为 RuC-1、RuC-2、RuC-3。

取 0.142 2 g RuCl₃、1 g 氧化处理的活性炭和 200 mL 水,经加硝酸调节 pH 为 1 后,倒入 500 mL 三口烧瓶中超声 15 min,然后在 90℃ 下搅拌回流 10 h。在搅拌升温的开始(RuC-1)或搅拌回流 4 h 后(RuC-2)加入 30 mL 乙二醇,以考察其影响。样品 RuC-3 是在原料中加入一定量柠檬酸钠作为稳定剂,其他操作与 RuC-2 相同。还原结束后经冷却、抽滤、洗涤(先无水乙醇后去离子水)和真空烘干,制得 1 g 左右的催化剂。

1.4 催化剂的表征和评价

采用比表面及孔径分析仪(贝士德仪器科技有限公司生产)测量样品的 BET 比表面积和孔径分布,XRD 测定采用 Phillips 公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,Cu K α 源,电压为 50 kV,电流为 35 mA,扫描范围为 0 ~ 75°,扫描速度为 0.10°/s。采用日本电子株式会社生产的分析型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂表面形貌(JEM-2010HT,加速电压为 200 kV,放大 50 ~ 1 500 000 倍),样品在无水乙醇中超声分散。

1.5 葡萄糖转化率的测定

反应过程^[13]:称取 1 g Ru/C 催化剂,与 400 mL 去离子水一同倒入高压搅拌釜。反应釜附带加料器,可以在高温、高压下加入液体原料。在 700 r/min 搅拌转速下升温到 100℃,调节釜内氢气压力为 2 MPa,维持 30 min。然后升温至 126℃,加入 100 g 已预热至 60℃ 的葡萄糖水溶液(50%),调

节氢压为 4 MPa,搅拌转速升高为 1 000 r/min,在 120℃ 下反应 120 min,每 5 ~ 10 min 取样 1 次。

葡萄糖的转化率通过测定反应前后溶液中葡萄糖的质量分数计算得到。将样品按照葡萄糖浓度从低到高(即取样时间由大到小)的顺序分别进行 HPLC 分析,所得峰面积带入葡萄糖标准曲线以确定葡萄糖的质量分数。分析结果发现,Ru/C 催化剂对葡萄糖加氢制山梨醇反应的选择性 >99.5%,这也是 Ru 催化剂替代 Raney-Ni 的一大优势。低浓度下葡萄糖加氢反应为一级反应,以单位催化剂浓度下的拟一级反应速率常数 k_M (L/s·kg) 来表示催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 活性炭预处理对催化剂性能的影响

分别取未经处理的活性炭和经过氧化处理的活性炭作为载体,按照相同的流程和条件制备 Ru/C (5%) 催化剂。不同活性炭载体对催化性能的影响如表 1 所示。

表 1 不同活性炭载体对催化性能的影响

活性炭	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (mL·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	葡萄糖 转化率/%
未处理	866.3004	0.4568	2.76	47.35
氧化处理	1225.84	1.0691	2.30	69.41

由表 1 可以看出,经过氧化处理的活性炭孔径变小,孔容和比表面积都有显著提高,作为载体制备的催化剂活性有很大提高。这是因为经过适当的氧化处理后,活性炭表面产生了新的微孔,同时表面生成了大量含氧官能团,这些官能团主要是羧基,也有一定数量的羧酐、内酯、酚基、羟基。发达的空隙结构和被亲水官能团覆盖的碳表面有利于反应物葡萄糖分子的传递及与活性中心的接触。另外,这些含氧官能团与钉前驱体的化合作用,有利于产生高度分散的金属微晶,而且还可以稳定金属微晶,从而提高催化剂的抗烧结性。载体活性碳的比表面积、孔径分布及孔容对活性组分钉在载体上的分散、

(上接第 72 页)

[2] 杜新胜,焦宏宇. 导电涂料的研究进展[J]. 中国涂料,2009,24(2):19-22.

[3] 吕月仙. 导电涂料的导电机理[J]. 华北工学院学报,1998,19(4):329-332.

[4] 陈立军,张心亚,陈焕钦. 导电涂料的研究现状及发展趋势[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(6):71-74.

[5] 孙晴卿,段正康,等. 基于二聚酸的聚酯多元醇的合成及其热塑性聚氨酯弹性体的制备及性能研究[J]. 材料导报,2010,24(16):469-472.

[6] 孟晶晶,姚成. 聚氨酯用二聚酸聚酯二醇的合成[J]. 聚氨酯工业,2009,24(4):13-15.

[7] 宋春春,张雪梅,等. 溶剂型单组份聚氨酯胶粘剂的研制[J]. 安徽农业技术师范学院学报,2009,14(1):19-21. ■

分布状况以及稳定性有着重要影响,从而影响催化性能^[14-15]。

2.2 浸渍和还原过程的温度、溶液 pH、时间的影响

徐三魁等^[10]经过研究证明溶液的 pH 对催化剂负载量的影响很大,浸渍液的酸度(pH 下降)提高,钉在活性炭上的吸附量趋于增大。故吸附过程调节 pH 为 1 左右。沈亚峰等^[11]通过研究证明,浸渍和还原过程温度均为 90℃,时间分别为 10 h 和 8 h,还原过程调节 pH 为 7~8,此条件下葡萄糖的转化率最高。

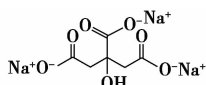
2.3 还原剂的选择

许彬彬等^[16]分别采用乙醇、乙二醇、硼氢化钠作为还原剂制备 Ru/C 催化剂,经过一系列表征实验发现,还原剂还原能力的不同会影响颗粒的大小、分布情况,从而导致催化剂的催化性能不同。其中乙二醇作为还原剂制备的催化剂的催化性能最好,不仅颗粒大小较为均匀,而且分散性较高,不发生团聚。分析认为,乙醇的还原性较差,使得催化剂颗粒分布不均匀,易团聚。乙二醇作为还原剂,颗粒不易团聚,分散相对较为均匀。而硼氢化钠的还原性太强,形成的颗粒非常小,小颗粒较高的比表面能使颗粒很容易团聚。

为了制备颗粒较小且大小均匀、高度分散的 Ru/C 催化剂,需要加入一定的稳定剂。

2.4 稳定剂的选择

有文献报道加入稳定剂有助于纳米胶体颗粒的形成^[12,17]。稳定剂的作用一般分为 2 种:静电力、空间位阻作用力。赵鹏等^[12]以乙酸钠为稳定剂研究了其对制备纳米钉颗粒的影响,乙酸钠的主要作用是发挥其静电力作用,最终制备了颗粒较为均匀的纳米颗粒。笔者将考察稳定剂的另一种作用,即空间位阻作用对负载型钉催化剂的影响。结合反应物质和反应条件^[18],选择柠檬酸钠为稳定剂。其结构式如下:



由于柠檬酸钠较大的分子体积经常被用作胶体溶液的稳定剂。另外,柠檬酸根还可以跟很多金属离子形成络合物。实验中,加入柠檬酸钠制备的催化剂,抽滤和洗涤之后发现,滤液无色透明,说明钉被吸附完全。

2.5 催化剂的表征

分别取适量的 3 种催化剂分散在无水乙醇中,

超声 20 min,取少量该溶液滴加到覆盖有非晶碳膜的铜网上,晾干后进行 TEM 测试。3 种催化剂的 TEM 图如图 1 所示。

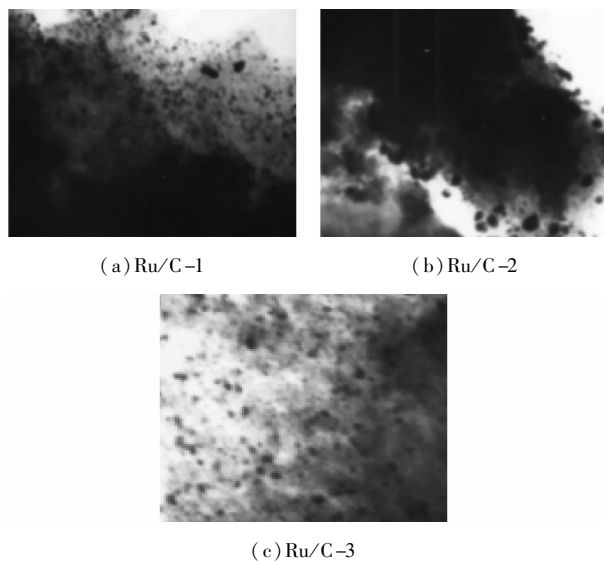


图 1 3 种 Ru/C 催化剂的 TEM 图

由图 1 可以看出,图 1(a)中颗粒的分布以及颗粒大小不均匀,局部发生了团聚。这是因为除了生成了 Ru 颗粒以外,还有部分钉黑生成。部分 Ru^{3+} 在被完全吸附之前被还原成了钉黑,颗粒很大。而一旦钉黑的生成就使得催化剂的活性组分含量减少,造成催化性能降低。图 1(b)显示该方法制备的催化剂生成了相对均匀的颗粒,且颗粒较小。经氧化处理后的活性炭表面含有大量含氧基团,对钉前驱体离子有较强的吸附作用。加入还原剂后钉前驱体离子被还原为钉颗粒。然而颗粒在活性炭表面的分布还没有达到高度分散和均匀。而加入稳定剂后颗粒的分布更加均匀^[12]。由图 1(c)可以看出,颗粒很均匀地分布在活性炭表面,且颗粒大小均 $< 1 \text{ nm}$,呈高度分散状态。加入一定量的柠檬酸钠以后,柠檬酸钠不仅可作稳定剂防止颗粒的团聚,且柠檬酸钠还有一定的还原性,起到一定的还原作用,从而使得 Ru^{3+} 在活性炭上的吸附变得更加均匀和分散。另外,较低的还原温度也使得颗粒的成型较慢,不易发生团聚,而且颗粒大小和分布更加均匀^[9]。

关于催化剂的结构和所含元素的价态,可以通过 XRD 谱图进行分析^[20]。

活性炭和 Ru/C-3 的 XRD 谱如图 2 所示。

在 Ru/C-3 催化剂的 XRD 谱图中,Ru 的衍射峰很弱而且弥散,C 的衍射峰明显,表明 Ru 在活性炭上具有较高的分散度。

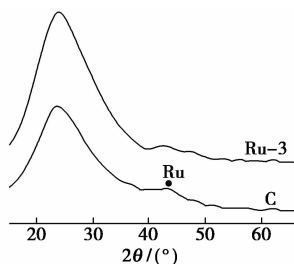


图 2 活性炭和 RuC-3 催化剂的 XRD 谱

2.6 催化剂活性比较

计算 3 种催化剂以及商用催化剂催化葡萄糖加氢反应后葡萄糖的转化率以及 k_M 值进行比较, k_M 的单位为 $L/s \cdot kg$, 如表 2 所示。

表 2 不同催化剂的性能比较

催化剂种类	转化率/ %	反应时间/ min	k_M 值/ ($L \cdot s^{-1} \cdot kg^{-1}$)
Ru/C-1	64.8	120	0.316
Ru/C-2	91.3	120	0.407
Ru/C-3	100	96	0.485
Ru/C-4	99.8	120	0.422

注: Ru/C-4 为商用催化剂。

由表 2 可以看出, 加入稳定剂制备的催化剂性能是最好的, 在 96 min 后, 葡萄糖转化率即达到 100%, 优于商用催化剂。而且, RuC-3 的 k_M 值 $0.485 L/s \cdot kg$, 比商用的 k_M 值 $0.422 L/s \cdot kg$ 高了约 15%, 可以大大缩短完全转化所需的反应时间。

3 结论

(1) 经过氧化处理的活性炭产生了大量微孔, 比表面积增加了 20% 以上, 超过 $1200 m^2/g$, 作为载体制备的催化剂活性提高了 20%。

(2) 先吸附 Ru 前驱体, 后再加入还原剂乙二醇, 得到的催化剂活性优于在吸附的开始就加还原剂。后加还原剂可改善 Ru 颗粒在活性炭表面的分布, 避免 Ru 的团聚。

(3) 加入柠檬酸钠稳定剂制备的催化剂活性有较大的提高。拟一级反应速率常数 k_M 达到了 $0.485 L/s \cdot kg$, 比商用催化剂高 15% 左右。柠檬酸钠稳定剂的加入使 Ru 颗粒在活性炭上的分布更加均匀, 而且颗粒 $< 1 nm$, 缩短了完全转化所需的时间。

通过对液相还原法所涉及的关键因素进行优化, 完善了一种有应用潜力的 Ru/C 催化剂制备方法。

参考文献

- [1] 崔小明. 山梨醇的生产应用及市场前景[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2002, 5(4): 27-40.
- [2] 张军, 武书彬, 李肇, 等. 木质纤维素转化制备山梨醇的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 383-386.
- [3] 鲁战光, 鲁玉华, 杨晓燕, 等. 电解葡萄糖合成山梨醇及葡萄糖酸[J]. 青岛化工学院学报: 自然科学版, 2002, 23(2): 44-47.
- [4] 朱建良, 吴振兴. 生物法制备山梨醇的研究进展[J]. 化工时刊, 2006, 20(5): 47-51.
- [5] 袁长富, 李仲良, 卢春山, 等. 山梨醇制备及转化催化剂研究进展[J]. 化工生产与技术, 2007, 14(1): 34-37.
- [6] Kusserow B, Schimpf S, Claus P. Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts[J]. Advanced Synthesis and Catalysis, 2003, 345(1/2): 289-299.
- [7] Hoffer B W, Crezee E, Mooijman P R M. 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.
- [8] 戴云生, 潘再富, 沈善问, 等. Ru/C 催化剂的制备及其在精细化工中的应用[J]. 贵金属, 2012, 33(1): 84-88.
- [9] Heinen A W, Peters J A, van Bekkum H. Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts[J]. Carbohydrate Research, 2000, 328(4): 449-457.
- [10] 徐三魁, 王向宇, 梁丽珍. 液相还原法制备新型 Ru/C 催化剂的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(6): 1063-1065.
- [11] 沈亚峰, 雷远进, 沈善问, 等. 以醋酸钌为前驱体的 Ru/C 催化剂在葡萄糖加制取山梨醇反应中活性的研究[J]. 贵金属, 2009, 30(1): 40-44.
- [12] 赵鹏, 姚燕燕, 田晓珍, 等. 醇热还原法制备纳米金属钌颗粒[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1953-1957.
- [13] Gallezot P, Nicolaus N. Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor[J]. Journal of Catalysis, 1998, 180(1): 51-55.
- [14] 刘广秦, 郑晓玲, 许交兴, 等. 活性炭载体预处理对氨合成催化剂 Ru/C 催化性能的影响[J]. 工业催化, 2004, 12(6): 44-47.
- [15] Auer A, Freund A, Pietsch J, et al. Carbon as supports for industrial precious metal catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 173(2): 259-271.
- [16] 许彬彬, 王启红, 桑林海. 不同方法制备的纳米 Ru/C 催化剂对大豆油催化加氢反应的催化性能[J]. 化学工程师, 2011, (5): 62-64.
- [17] 王向宇, 梁丽珍, 徐三魁. 有机助剂对葡萄糖加氢反应中 Ru/C 催化剂的影响[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2005, 37: 80-83.
- [18] 杨金席. 柠檬酸钠的应用与生产工艺[J]. 辽宁化工, 2002, 31(5): 212-213.
- [19] Dinesh Kumar Mishra, Jong-Min Lee, Jong-San Chang, et al. Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO-TiO₂) of ruthenium on a NiO-modified TiO₂ support[J]. Catalysis Today, 2012, 185: 104-108.
- [20] 徐云鹏, 田志坚, 林励吾. 贵金属固体催化剂的纳米结构及催化性能[J]. 催化学报, 2004, 25(4): 331-338. ■