

# 葡萄糖加氢制山梨醇催化剂研究及发展趋势

徐三魁<sup>1</sup>, 王向宇<sup>2</sup>, 梁丽珍<sup>2</sup>

(1. 河南工业大学材料工程学院, 河南 郑州 450007; 2. 郑州大学工业催化研究所, 河南 郑州 450052)

**摘要:**介绍了葡萄糖加氢生产山梨醇用催化剂的国内外研究现状,提出了催化剂的发展趋势是由 Raney 镍向多元改性 Raney 镍发展,由多元 Raney 镍催化剂向负载型贵金属催化剂发展,由晶态催化剂向非晶态催化剂发展,并指出非晶态储氢合金是一种很有发展潜力的催化剂。

**关键词:**葡萄糖;山梨醇;催化剂;加氢;Raney 镍;贵金属

中图分类号:TQ426.94

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)11-0029-03

## Advance and trend in hydrogenation catalysts for sorbitol preparation from glucose

XU San-kui<sup>1</sup>, WANG Xiang-yu<sup>2</sup>, LIANG Li-zhen<sup>2</sup>

(1. College of Material Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. Research Institute of Industrial Catalysis, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The latest researches in the catalysts for sorbitol preparation from glucose by the hydrogenation were reviewed in this paper. It was pointed out that the tendency of development in this field was going over from Raney Ni to multiple modified Raney Ni, from multiple modified Raney Ni to loaded noble metal catalysts, from crystal catalysts to amorphous catalysts, there the amorphous hydrogen storage alloy is a potential catalyst for sorbitol preparation.

**Key words:** glucose; sorbitol; catalyst; hydrogenation; Raney Ni; noble metal

葡萄糖加氢生产山梨醇是重要的化学工艺路线。山梨醇不仅是合成维生素 C 的主要原料,还广泛用于医药、化妆品、牙膏和食品添加剂等产品中<sup>[1-2]</sup>。发展山梨醇生产是进行农产品深加工的有效途径,是我国“十五”计划重点发展的精细化学品之一。催化剂是葡萄糖加氢生产山梨醇的关键,自 1942 年日本由葡萄糖在悬浮催化剂中氢化还原生产山梨醇以来<sup>[3]</sup>,人们一直未停止对加氢催化剂的开发和应用研究,使得葡萄糖氢化催化剂已经历了几代产品<sup>[4]</sup>。

### 1 第一代催化剂:Raney 镍

1942 年,日本首次由葡萄糖在悬浮催化剂中氢化还原生产山梨醇,其后,德国罗莱班(VEB Deutsches Hychicrwerk)公司采用固定床反应器生产山梨醇<sup>[5]</sup>。催化还原法的成功开发,使山梨醇成为廉价的化学品而得到广泛应用。此工艺使用的催化剂是 Raney 镍,Raney 镍催化剂最早由 M. Raney 在 1925 年用碱浸蚀掉合金中的硅或铝等而留下的镍骨架,因此称其为骨架镍。工业上广泛使用的是 Ni-Al 合金,这是因为铝易以纯金属形态加入,且 Ni-Al

合金容易粉碎,碱浸蚀后骨架镍的催化活性高。该催化剂的制备是将一定配比的镍和铝在 1 500~1 600℃下熔化,然后冷却成型,经破碎筛分制成一定粒度的合金粉,再用 20%(质量分数)的碱液浸蚀活化得到 Raney 镍。该催化剂的特点是原料易得,价格较低,但催化剂的活性尤其是稳定性较差,催化剂易破碎,镍和铝在氢化过程中易流失等,目前发达国家已很少再使用该类催化剂。我国山梨醇行业起步较晚,始于 1958 年东北制药厂生产维生素 C 用原料山梨醇,直到 20 世纪 90 年代,山梨醇生产多用间歇反应釜,生产技术落后,使用的催化剂也全部是 Raney 镍催化剂<sup>[2-4]</sup>。后来我国先后从意大利等国家引进了多条先进生产线,生产情况逐渐得到改善。

### 2 第二代催化剂:多元改性 Raney 镍

由于 Raney 镍催化剂的活性欠佳,尤其是稳定性较差,易破碎,镍在氢化过程中易流失等,人们在 Raney 镍的改性方面做了大量的研究工作,主要是向催化剂中添加不同的助剂来提高催化剂的性能,据文献报道<sup>[6-7]</sup>,向铝镍合金中添加 Fe、Cr、Mo、Co、Ca 等助剂,可明显改善催化剂的各项性能,助剂的

收稿日期:2006-08-29

基金项目:河南省科技攻关项目(0424270090)、河南省教育厅自然科学基金项目(200511327005)

作者简介:徐三魁(1967-),男,硕士,副教授,硕士生导师,主要从事精细化工及催化剂的研究开发,0371-67758729, sankui\_xu@haut.edu.cn。

添加质量分数一般为 1% ~ 5%,目前在工业上得到应用的主要是 Fe、Cr、Mo 改性催化剂。

### 2.1 Cr 改性 Raney 镍催化剂

用铬作为 Raney 镍的助剂,当铝镍合金中加入的铬质量分数小于 2.0%时<sup>[8-9]</sup>,铬能替代  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  中的 Ni 形成均相的合金,说明铬是溶于  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  中的;当铬质量分数大于 2.0%时,则有新的  $\text{Al}_9\text{Cr}_4$  相生成。在碱液的处理过程中铬的流失量很少,说明铬与镍的相互作用比较强。处理后的催化剂中铝含量比不加铬时催化剂中的铝含量高,铬的加入使 Raney 镍的比表面积增大 30% ~ 35%。实验表明<sup>[9]</sup>,加入铬的质量分数为 1.76%时,催化剂的活性最好,作者分析了催化剂活性得到提高的原因主要是协同作用的结果。

### 2.2 Mo 改性 Raney 镍

在以钼为助剂的催化剂中<sup>[10-11]</sup>,由于钼在  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  中的溶解度较小,它主要以  $\text{Mo}_3\text{Al}$  或  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  状态存在,在碱液处理过程中有 2/3 左右的钼和铝一起溶解于碱液中。钼的加入使催化剂的比表面积从  $56 \text{ m}^2/\text{g}$  提高到  $77 \text{ m}^2/\text{g}$ ,催化剂的加氢活性从  $0.35 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$  提高到  $0.46 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$ 。在葡萄糖的氢化过程中钼不仅不流失,而且能减少金属镍和铝的流失;因此钼的加入能明显增强催化剂的稳定性。Hoffer 等<sup>[11]</sup>的实验数据表明,催化剂经 3 次循环使用,无助剂的 Raney 镍的活性从  $0.35 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$  下降为  $0.18 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$ ,而钼改性的催化剂活性从  $0.46 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$  仅降为  $0.32 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$ 。由于催化剂活性提高,加氢时间缩短,葡萄糖的异构化机会减少,葡萄糖氢化的选择性也会提高;同时由于钼的改性减少了金属镍和铝的流失,从而也减轻了粗山梨醇的精制处理负担,提高了产品质量,降低了成本。因此,钼改性 Raney 镍催化剂是目前山梨醇工业生产中应用最广泛的催化剂。如:德国德固赛(Degussa)公司的 BK113 型催化剂、美国 AMC 公司的 A7363 催化剂、日本日兴东株式会社(Nikko Rico Corporation)的 R-205 催化剂等均是钼改性 Raney 镍催化剂。我国 20 世纪末从意大利引进的连续化管式反应生产线使用的也是该类催化剂;目前大连油脂化学厂催化剂分厂和天津大学冶金分校可以生产该类催化剂,但催化剂的性能与国外同类催化剂相比仍有一定的差距。

### 2.3 Fe、Cr 联合改性 Raney 镍催化剂

与铬和钼相比,铁在  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  中的溶解度最大<sup>[8,12]</sup>。碱处理对铁含量并没有影响,配比中铁的含量要高于铬。Hoffer 等的实验数据表明,Fe、Cr 能

显著提高催化剂的比表面积,比表面积从  $56 \text{ m}^2/\text{g}$  提高到  $112 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时催化剂的活性也显著增大,从改性前的  $0.35 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$  提高到  $0.90 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$ ;稳定性也明显提高,催化剂经 5 次使用后活性从  $0.90 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$  降到  $0.61 (\text{kg}\cdot\text{s})^{-1}$ 。但该类催化剂在加氢过程中铁的流失严重,经 5 次使用后 2/3 的铁已流失,同时镍和铝的流失也超过改性前的流失量,这在一定程度上增加了山梨醇的精制负担。但由于该催化剂具有优异的催化活性,其在葡萄糖加氢工业中也得到了一定的应用,如 Degussa 公司的 BLM112W 型催化剂。目前,我国山梨醇行业还没有厂家使用这类催化剂。

### 2.4 改性 Raney 镍的共同特点

改性 Raney 镍的性能较 Raney 镍相比可得到明显改变,但作为葡萄糖加氢合成山梨醇的催化剂,仍存在以下缺点:

(1)对反应条件要求高。Raney 镍加入各种助剂后活性明显提高,但在工业上要达到比较高的转化率还是要求有较高的反应压力、反应温度和较长的反应时间。一般用改性 Raney 镍作催化剂时,反应压力要在 5 MPa 以上,温度在  $120 \sim 150^\circ\text{C}$  时其转化率才可达 98% 以上。这就要求反应体系的耐压性能好,增加了设备成本。另外,反应温度高、反应时间长可能会增加反应的副产物,降低选择性,因为葡萄糖在温度高时是不稳定的,容易发生异构化反应。同时,如果温度太高,在反应过程中反应物易炭化结焦,堵塞催化剂的孔道,导致催化剂活性急剧下降。反应时间的延长会使异构化时间延长,反应的选择性降低。

(2)催化剂的稳定性较差。葡萄糖水溶液在常温下呈微酸性,随着温度的升高,其电离常数增大、酸性增强。酸对 Raney 镍催化剂有腐蚀作用,使其活性组分和助剂大量溶解于反应液体系中而流失,从而降低催化剂的活性,增加产品的精制处理负担。因此,用 Raney 镍作催化剂时,反应液的最佳 pH 为 8 ~ 9。但在碱性条件下葡萄糖很不稳定,即使在常温下也会发生异构化反应生成果糖、甘露糖和甘露醇<sup>[13]</sup>。因此,在以改性 Raney 镍为催化剂时,选择合适的 pH 延长催化剂的寿命,同时又尽可能减少异构化反应的发生是很重要的。葡萄糖加氢生产山梨醇工业一般控制反应体系的 pH 为 7.0 ~ 8.0。该类催化剂的优点是:和贵金属催化剂相比,价格十分便宜。因此,许多对山梨醇质量要求不严格的场合,目前还是倾向于使用价格便宜的改性 Raney 镍催化剂。

### 3 第三代催化剂: Ru/C 催化剂

由于 Raney 镍及改性 Raney 镍存在活性低、稳定性差等缺点,因此,开发活性高、性能稳定的催化剂代替改性 Raney 镍催化剂对于提高葡萄糖加氢过程的效率具有重要意义。大量的研究表明,负载第 VIII 族金属的催化剂在葡萄糖加氢反应中具有较高的活性,其中载钌催化剂具有最高的活性、温和的反应条件、极高的加氢选择性;且在反应条件下载钌催化剂比较稳定,不易溶解于水溶液中或受反应物、产物的侵蚀而流失。因此,载钌催化剂被认为是葡萄糖加氢的优异催化剂而受到人们的极大关注<sup>[13-15]</sup>。Auer 等<sup>[16-17]</sup>系统地研究了不同载体(活性炭、各种氧化铝、二氧化硅、硅藻土等)负载钌催化剂的催化性能,结果表明,活性炭负载钌催化剂具有较好的活性和较高的稳定性。Hoffer 等<sup>[12]</sup>研究了制备方法对 Ru/C 催化剂各项性能的影响。Betancourt 等<sup>[18]</sup>研究了用离子交换法和液相还原法制备的 Ru/C 催化剂在葡萄糖加氢反应中的活性、选择性和稳定性,发现钌在上述 2 种催化剂上分布很均匀,晶粒都小于 1 nm,2 种催化剂的活性和选择性都较高,催化剂的稳定性较好,连续使用 312 h 反应活性仅下降 3.7%。

近年来我国也相继对 Ru/C 催化剂进行了开发研究,如:余建强等<sup>[19]</sup>研究了还原温度等因素对 Ru/C 催化剂性能的影响。郑州大学王向宇、河南工业大学徐三魁等研究了有机助剂对 Ru/C 催化剂性能的影响<sup>[20]</sup>,并研究开发了各项性能与国外产品相媲美的 Ru/C 催化剂,催化剂经东北东港公司生产使用,效果良好。此外,中国科学院大连化学物理研究所、西北化工研究院和浙江工业大学等对葡萄糖加氢 Ru/C 催化剂进行了开发研究。20 世纪末,东港公司从意大利引进的外循环式反应生产线使用 Ru/C 催化剂。

从前面可知,改性 Raney 镍和 Ru/C 催化剂是葡萄糖加氢的 2 类主要催化剂。表 1 列出了这 2 类催化剂用于葡萄糖加氢反应的较佳操作条件。从表 1 中可看出,用改性 Raney 镍作催化剂时的反应温度比用 Ru/C 催化剂时的反应温度高,且反应一般在弱碱性条件下进行,需要调节溶液的 pH;而用 Ru/C 型催化剂时,反应一般在弱酸性条件下进行,这样就避免了葡萄糖缩聚反应及异构化反应的发生,提高了反应物的利用率及产物的选择性,同时粗产品的精制工艺负担很小。因此,Ru/C 催化剂大有替代改性 Raney-Ni 催化剂的趋势。Ru/C 催化剂的缺点是

价格较高,这一点可通过催化剂的再生利用来弥补;另外该催化剂对原料葡萄糖的质量要求较高,否则催化剂易中毒失活。

表 1 改性 Raney 镍及 Ru/C 催化剂操作条件对比

反应条件	改性 Raney 镍	Ru/C 催化剂
温度/°C	130 ~ 150	100 ~ 120
压力/MPa	5.0 ~ 15.0	4.0 ~ 12.0
pH	7.0 ~ 8.0	葡萄糖液的 pH

### 4 新的研究趋势

非晶态储氢合金是近年来发展起来的新型功能材料,由于其高效的吸放氢动态性能,加之本身作为过渡金属化合物,有良好的催化活性,使得储氢合金成为多种加氢反应催化剂的研究对象,使用中较普遍的有氨合成气转换、有机气相加氢反应,近几年又涉及有机液相加氢反应和电化学加氢反应<sup>[21]</sup>。其中陆续有用非晶态储氢合金作葡萄糖催化加氢催化剂的报道<sup>[22-23]</sup>,非晶态合金(尤其是 Ru-B 合金)在活性上明显高于其他催化剂。日本学者用 AB<sub>3</sub> 型合金(A = Y、La 或稀土元素,B 中 Ni 是必不可少的元素)催化剂催化还原山梨醇,其中 LaNi<sub>5</sub> 催化剂加入 HAc 溶液添加剂,在 40°C、834 kPa 下反应 24 h,转化率可达 97%;而不使用 LaNi<sub>5</sub> 及 HAc 溶液,只用 Raney 镍时,在同等条件下转化率只有 35%。因此,非晶态储氢合金是一种很有发展潜力的催化剂,不仅可替代贵金属催化剂,而且产率高、反应快,且对耐压设备要求不是十分苛刻。目前,许多厂家正在开发使用非晶态储氢合金,但如何在催化反应过程中稳定非晶态结构是难点,迄今为止还没有非晶态合金用于葡萄糖加氢工业生产的报道。

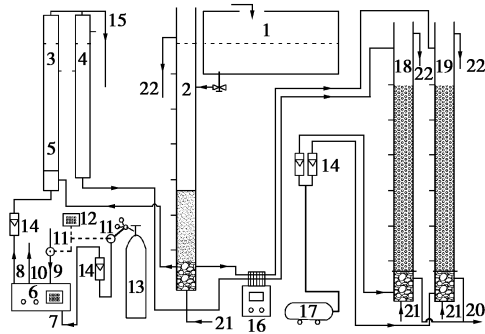
综上所述,葡萄糖加氢生产山梨醇所用催化剂的发展趋势是:由 Raney 镍向改性多元 Raney 镍发展,由改性多元 Raney 镍催化剂向负载型贵金属催化剂发展,由晶态催化剂向非晶态催化剂发展。

### 参考文献

- [1] 周日尤.我国山梨醇工业的现状与发展[J].现代化工,2000,20(9):49-51.
- [2] 徐三魁.我国山梨醇的生产工艺和特点[J].河南化工,1999(2):9-11.
- [3] Erno H. Production of sorbitol by the use of ammonia synthesis gas[J]. I & EC Process Design and Development, 1968,7(1):107-110.
- [4] 李峰.我国山梨醇的生产现状及发展趋势[J].精细与专用化学品,1996(1):3-5.

(下转第 33 页)

(滤料为粒径 1~3 mm 的石英砂,滤料柱高 300 mm)后,一部分经臭氧预氧化后由蠕动泵送入 1 号 BAF 生物柱,一部分直接由蠕动泵送入 2 号 BAF 生物柱。BAF 生物柱为内径 40 mm、高 2 400 mm 的有机玻璃柱,填料为直径 2~4 mm 的轻质陶粒,填料层高 1 600 mm。2 个 BAF 生物柱均采用下向流,设计流量为 1 L/h,空床停留时间为 0.8 h。



1—原水储水箱;2—砂滤柱;3—臭氧反应柱;4—臭氧缓解柱;  
5—砂芯曝气板;6—臭氧发生器;7—氧气入口;8—臭氧出口;  
9—冷却水入口;10—冷却水出口;11—电磁阀;12—自动控制器;  
13—氧气瓶;14—气体流量计;15—臭氧尾气外排口;  
16—蠕动泵;17—空气泵;18—1号BAF柱;19—2号BAF柱;  
20—BAF柱出水口;21—反冲洗进水;22—反冲洗出水

图 1 污水深度处理工艺流程示意图

臭氧发生器(G-1型,哈尔滨久久电化学工程技术有限公司)以氧气为气源。臭氧接触反应柱为外径 40 mm、长 1 600 mm 的玻璃柱,曝气板为 5 mm 厚的 G-3 砂芯滤板。臭氧发生器每间隔 36 min 工作 4 min(根据设计流量确定,由自动控制器控制),同时两电磁阀开启接通冷却水和氧气源。所产生的臭氧经流量计计量并通过砂芯滤板曝入后,与砂滤后的污水二级处理出水接触、反应,出水经缓解柱停留后(以保证其中无残余臭氧),进入 BAF 生物柱。臭氧尾气外排到大气中。

### 1.2 曝气生物滤池生物膜的培养

以哈尔滨工业大学某区新鲜生活污水为原水(COD 质量浓度 350~400 mg/L, NH<sub>3</sub>-N 质量浓度 30~40 mg/L),以某污水厂二沉池的活性污泥(污泥质量浓度约 2 000 mg/L)为接种污泥,将其按 3:1 混合后加入到反应器中闷曝 3 d,其间每培养 1 d 由反应器出口放掉一半反应液,再补充相应数量的新鲜生活污水。3 d 后,以该污水处理厂的二级处理出水 and 上述生活污水按一定比例混合后作为原水,并逐渐增加前者的比例,直至完全以前者为原水继续挂膜培养。由于污水二级处理出水的 COD 值比较低(30~50 mg/L),COD 的去除率达到并稳定在 25% 左右时认为挂膜成功。

(上接第 31 页)

- [5] Joseph C, Klein M, David M, *et al.* Surface analysis by photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy of molybdenum-doped raney nickel catalyst[J]. *Anal Chem*, 1984, 56: 685 - 689.
- [6] Irchenko A G, Khakimov Y S, Abidova M F. Use of alloy catalysts for continuous hydrogenation of glucose to sorbitol[J]. *Uzb Khim Zh*, 1990, 3: 66 - 68.
- [7] Azim bekovs R, Ivchenko A G. Semi-continuous hydrogenation of glucose[J]. *Uzb Khim Zh*, 1985, 4: 73 - 74.
- [8] Tai A, Kikukawa T, Sugimura T, *et al.* An improved asymmetrically-modified nickel catalyst prepared from ultrasonicated Raney nickel[J]. *Bell Chem Soc Jpn*, 1994, 67: 2417 - 2473.
- [9] Gallezot P, Cerino P J, Blanc B, *et al.* Glucose hydrogenation on promoted Raney-Nickel catalyst[J]. *J Catal*, 1994, 146(1): 93 - 102.
- [10] Hadley R I. Hydrogenation catalyst: US, 4018835[P]. 1977 - 04 - 19.
- [11] Hoffer B W, Crezee E, Mooijman P R M, *et al.* The role of active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of *D*-glucose to *D*-sorbitol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253: 437 - 452.
- [12] 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]. *Catal Today*, 2003, 79/80: 35 - 41.
- [13] Mickele B, Pierre G, Alain P, *et al.* Active carbons as catalysts for liquid phase reactions[J]. *Catal Today*, 2005, 102/103: 160 - 165.
- [14] Gallezot P, Nicolau N, Fleche G, *et al.* Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor[J]. *J Catal*, 1998, 180(1): 51 - 55.
- [15] Gorp K V, Boerman E, Cavenaghi C V, *et al.* Catalytic hydrogenation of fine chemicals sorbitol production[J]. *Catal Today*, 1999, 52: 349 - 361.
- [16] Auer A, Freund A, Pietsch J, *et al.* Carbon as supports for industrial precious metal catalysts[J]. *Appl Catal A*, 1998, 173: 259 - 271.
- [17] Gurrero Ruiz A, Badenes P, Rodriguez I. Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 173: 313 - 321.
- [18] Betancourt P, Rives A, Hubaut R, *et al.* A study of ruthenium-alumina system[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 170: 307 - 314.
- [19] 余建强. 影响 Ru/C 催化剂性能的若干因素[J]. *稀有金属材料与工程*, 1997, 6: 52 - 55.
- [20] 王向宇, 梁雨珍, 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(4): 80 - 83.
- [21] 卢世刚, 杨汉西, 王长发. 储氢合金用作硝基苯电解加氢的催化电极研究[J]. *电化学*, 1995(1): 15 - 19.
- [22] Luo H S, Guo H B, Li H X, *et al.* A novel ultrafine Ru-B amorphous alloy catalyst for glucose hydrogenation to sorbitol[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2002, 13: 1221 - 1224.
- [23] Li Hexing, Li Hui, Wang Minghui. Glucose hydrogenation over promoted Co-B amorphous alloy catalyst[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, 207(1/2): 129 - 137. ■