

木质纤维素转化制备山梨醇的研究进展

张 军, 武书彬*, 李 擘, 万小芳

(华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 山梨醇具有高反应活性和广泛的用途, 是一种重要的平台化合物, 可由生物质资源转化而来。本文综述了近年来木质纤维素生产山梨醇的研究进展, 包括催化方法和催化剂的研制, 以为后续研究提供参考。

关键词: 山梨醇; 生物质; 木质纤维素; 催化剂

The development in the production of sorbitol from lignocellulose

ZHANG Jun, WU Shu-Bin*, LI Bo, WAN Xiao-Fang

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

ABSTRACT: Sorbitol, which can be produced from biomass, is an important platform compound with high reactivity and extensive uses. In this paper, the production of sorbitol from lignocellulose was reviewed, including the issues with catalysis and catalyst development, to provide a reference for further study.

KEY WORDS: sorbitol; biomass; lignocellulose; catalyst

山梨醇是一种用途很广的精细化学品。由于无臭、无毒, 有甜味, 已被联合国添加剂委员会批准为用量不受限制的食品添加剂^[1]。在医药上它是合成维生素C前体的主要原料; 在食品行业中, 可用作面粉的组织改进剂, 可以使蛋糕类面点膨松细软, 防止淀粉老化; 在制革上, 山梨醇可对皮革进行加脂处理, 以改善皮革的外观和手感, 山梨醇也是洗涤剂及牙膏的添加剂、纸张和纤维的增稠剂、合成树脂、表面活性剂和消泡剂等^[2,3]。

作为一种重要的化工产品, 山梨醇在自然界中广泛存在, 如蔬菜、烟草和水果, 特别是在梨和桃中的质量分数高达10%以上^[4]。山梨醇还可以方便地经由生物质资源转化而来的淀粉、蔗糖或葡萄糖制备得到, 而生物质属于来源十分广泛的可再生资源^[5-9]。

近年来由于原油价格的不断上涨, 不可再生资

源日益枯竭, 生物质衍生物山梨醇转化制备多元醇、氢气和高碳烷烃的研究, 为山梨醇的应用前景提供了广阔的空间^[10-15]。而从可再生的产量丰富的生物质资源特别是木质纤维素出发, 生产重要的化工医药领域的通用平台化合物已成为国内外可再生资源 and 可再生能源的研究热点之一。本文主要介绍了木质纤维素催化转化制备山梨醇的研究现状以及发展趋势。

1 山梨醇的性质

山梨醇又称山梨糖醇, 化学名为1, 2, 3, 4, 5, 6-己六醇, 分子式为 $C_6H_{14}O_6$, 分子量为182.17。纯山梨醇是白色结晶性粉末, 熔点110~112℃(无水物), 93~97℃(水合物), 相对密度1.47, 具有吸湿性, 极易溶于水及热的乙醇、冷甲醇。山梨醇具有旋光性, 其比旋光度为1.5~2.2。无气味, 味凉而甜。其化学性

基金项目: 国家自然科学基金项目(31270635)、国家高新技术研究发展计划(863计划)课题(2012AA101806)、广东省科技计划项目(2011B050400015)

*通讯作者: 武书彬, 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

质稳定, 在空气中不易被氧化, 通常状况下不与酸和碱起反应, 不易被微生物发酵。

2 木质纤维素生产山梨醇的方法

纤维素是由葡萄糖以 β -1,4 糖苷键组成的大分子多糖, 是植物细胞壁的主要成分。不溶于水及一般有机溶剂。它是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖, 占植物界碳含量的 50% 以上^[16]。

目前由木质纤维素转化制备山梨醇主要存在两步转化路径, 即纤维素水解和水解产物加氢。水解纤维素需要反应体系具有一定的酸性, 以催化自身的 β -1,4 糖苷键断裂, 得到以葡萄糖为主的水解产物。葡萄糖则可以在氢气气氛下, 被还原性催化剂将分子结构内的醛基加氢还原而得到山梨醇。其中应用在这一反应过程中的还原催化剂主要以贵金属 Ru、Pt 为主, 因为它们在葡萄糖加氢的研究中表现出优异的催化活性和产物选择性^[17]。

首先, 利用反应体系的酸性与单一功能的还原催化剂结合的方法, 可直接将纤维素催化转化为山梨醇。这主要是借助于无机酸或者高温液态水提供的酸性先将纤维素进行水解, 然后在氢气环境下将得到的葡萄糖进一步还原为山梨醇。Chen 等^[18]人利用高温液态水产生的可逆的氢离子来催化纤维素水解, 并结合钨碳催化剂进行一步法催化纤维素水解加氢。其中在 513 K 和 6 MPa H_2 条件下反应 30 min, 纤维素转化率最高可达到 85.5%, 山梨醇和甘露醇的得率分别为 34.6 和 11.4%。当继续升高反应温度时, 产物中低级醇含量逐渐增加, 并且伴有甲烷气体产生。在钨碳催化剂重复利用的实验中, 其表现出良好的活性并且基本不易流失进入反应液。随后 Regina 等^[19]直接以稀无机酸为酸性催化剂催化纤维素水解, 在贵金属存在下一步催化转化得到山梨醇。研究发现, 无论在稀硫酸或者稀磷酸的反应体系中, Pt/C 催化剂均表现出良好的纤维素转化率。经过综合比较各类贵金属催化剂的反应活性, Ru/C 催化剂对山梨醇的选择性较高, 在 2.5 wt% 稀硫酸催化水解下, 最高得率可达到 36.0%。虽然稀酸的存在可以明显提高纤维素的水解率, 但是由此带来的环境问题仍是急需解决的问题。而且整体上山梨醇的选择性和产率还是处于较低的水平, 要从真正意义上提高山梨醇的选择性和产率, 仍需对反应的催化剂作进一步研究和开发。

随后的研究中开始采用固体酸与还原催化剂结合的方法进行催化纤维素转化制备山梨醇, 因为这些固体超强酸具有易回收、再利用、利于环保等显著特点, 能够在高温条件下将纤维素快速水解得到葡萄糖以供进一步还原至山梨醇。Jan Geboers 等^[20,21]先后采用各种杂多酸与钨碳催化剂结合, 共同催化微晶纤维素一步转化到己糖醇类化合物。以 $H_3PW_{12}O_{40}$ 和 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 为酸性催化剂、Ru/C 为还原催化剂时, 经球磨处理的微晶纤维素基本上可以完全转化。相比较而言, 未经球磨预处理的微晶纤维素则表现出较低的糖醇得率。其中在 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 和 Ru/C 催化剂的作用下, 反应 1 h 后糖醇得率可达到 85%, 而未经球磨预处理的微晶纤维素反应 5 h 后糖醇得率仅仅只有 36%。但是, 在这两种催化剂重复性试验中, 则表现出较差的催化活性。因此, 他们又对这些杂多酸进行改性处理, 其中对于氢化处理的铯盐改性的杂多酸表现出了优越的催化活性, 糖醇的产率可到达 90% 左右。同时, 经过氢化处理的改性催化剂在水中的溶解性降低并且能高效的从反应液中分离出来。Regina Palkovits 等^[22]在研究中也采用杂多酸与钨碳催化剂相结合的方法, 对纤维素进行一步水解加氢反应, 经过在 433 K 反应 7 h 后, 糖醇的产率可达到 81%。通过这一类催化转化纤维素制备山梨醇的方法, 纤维素的转化率和产物选择性明显提高。与此同时, 不难发现固体酸催化剂的回收利用仍是需要解决的问题, 而且反应后酸性催化剂与还原剂无法分离。由此带来的对使用过的固体酸催化剂进行的活化过程是一个难以解决的问题, 经几次使用后固体酸的酸性明显下降。特别注意的是, 若使用杂多酸类化合物作为酸性催化剂, 要提高反复利用率就必须降低其在反应液中的溶解性。基于这些问题, 在整个反应体系和催化剂这方面仍需进行大量的研究。

近年来, 研究人员开始逐步转向集多功能于一体的催化剂研制, 并以提高纤维素转化率和山梨醇得率为最终目标。日本的 Atsushi 等人在这方面做了很多研究, 并取得了一定的研究成果, 为纤维素的转化利用做了很好的铺垫。在该课题组早期的研究中, 他们以 Pt 负载不同硅铝比的酸性载体直接催化纤维素一步转化制备糖醇类化合物。其中以 Pt/ γ - Al_2O_3 为催化剂, 在 463 K 和 5 MPa H_2 气氛下反应 24 h, 糖醇类化合物产率达到 31% (山梨醇 : 25%, 甘露醇 : 6%)。研究人员发现 Pt 金属能够促进纤维素的水解, 这主

要是氢气游离的吸附在金属表面, 随后氢离子从金属表面溢出进入到载体表面, 从而催化纤维素水解得到葡萄糖^[23,24]。在他们最近的研究中, BP2000 作为载体制备 Pt 系催化剂, 微晶纤维素经过 4 天球磨后, 在 Pt_(N)/BP2000 催化作用下反应 24 h 后, 山梨醇产率最高为 53.4%。相比于 Ru_(N)/Al₂O₃ 和 Pt_(N)/BP2000 催化剂, 转化率和产率均有所提高。同时, 研究发现球磨时间越长的纤维素越容易转化, 有利于山梨醇的产生^[25]。

随着研究的深入, 碳纳米管被用作载体以制备贵金属负载的多功能催化剂。Deng 等^[26]以碳纳米管负载各种过渡金属(Fe, Co, Ag, Au, Ir 等)催化纤维素直接转化制备山梨醇, 研究发现 Ru 表现出良好的催化效果。当他们在研究活性载体碳纳米管的制备过程中, 经过高浓度硝酸预处理的载体具有很好的催化活性。这主要是由于经高浓度硝酸处理后, 载体的酸性明显增强, 有助于纤维素的水解得到单糖, 使得更多的单糖氢化为山梨醇。而且通过磷酸预处理原料, 可以降低纤维素的结晶度, 从而有助于其在反应中进行水解。当纤维素结晶度降低为 33%时, 反应 24 h 后山梨醇的产率可达到 69%。在 Ru/CNT 催化剂的重复利用试验中, 循环使用四次后, 山梨醇产率保持在 61%左右。这表明 Ru/CNT 催化剂具有良好的稳定性和催化活性。随后该课题组又继续研究了以多金属酸盐为载体合成 Ru 催化剂, 他们发现以 Keggin 结构存在的 Ru/Cs₃PW₁₂O₄₀ 催化剂对球磨后的催化剂表现出较好的催化效果, 最高产率可达 43%。当这种催化剂用于催化纤维二糖转化时, 山梨醇产率达到 90%左右。而且催化剂循环实验中, 山梨醇产率基本保持在 80%左右^[27]。在以活性炭和磺酸基团连接形成的载体合成 Ru 催化剂时, 经球磨后的纤维素在中性水溶液中催化反应, 可得到 71.1%的山梨醇。而且在对催化剂进行重复利用的试验中, Ru/AC-SO₃H 基本上没有任何活性损失, 表现出优越的催化性能^[28]。

3 结论与展望

随着山梨醇应用领域的不断扩大, 其需求量也将不断增加, 因此为了满足山梨醇作为新型平台化合物的要求, 必须加强高效、高产率、绿色、低成本的新工艺的开发及其产业化, 尤其是将农林业废弃的生物质原料转化为新型绿色平台化合物山梨醇, 将有广泛的发展前景和巨大的经济价值。同时, 由于

石化资源的日益枯竭, 石油价格居高不下, 进行以山梨醇等可再生资源衍生物转化制石油化工产品, 包括醇、氢气, 甚至石油、柴油, 将有重要的意义。

今后有关木质纤维素转化生产山梨醇方面可重点开展如下几个方面的研究:(1) 对纤维素原料来说, 应进行必要的预处理以降低其结晶度, 有利于水解反应的进行;(2) 在催化剂研发方面, 则以低负载量、高催化活性的 Ru、Pt 贵金属为主, 并尽量开发出一些低成本、高效的多功能催化剂;(3) 实现真正的生物质资源一步转化为山梨醇, 综合利用工农业生产中带来的废气生物质原料;(4) 走绿色环保的、可持续化的化工工艺路线, 以提高山梨醇的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Gorp K, Boerman E, Cavenaghi CV. Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production [J]. Catal Today, 1999, 52: 349-361.
- [3] 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: 27-40.
- [4] 周日尤, 伍玉碧. 山梨醇的生产、应用与开发[J]. 广西轻工业, 2001, (1): 35-38.
- [5] Hoffer BW, Crezee E, Mooijman PRM, *et al.* The role of active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol [J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 253: 437-452.
- [6] Hoffer BW, Crezee E, Mooijman PRM, *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.
- [7] 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.
- [8] Li HX, Li H, Wang MH. Glucose hydrogenation over promoted Co-B amorphous alloy catalyst [J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 207: 129-137.
- [9] Zhang J, Lin L, Zhang JH, *et al.* Efficient conversion of D-glucose into D-sorbitol over MCM-41 supported Ru catalyst prepared by a formaldehyde reduction process [J]. Carbohydr Res, 2011, 346: 1327-1332.
- [10] Blanc B, Bourrel A, Gallezot P. Starch-derived polyols for polymer technologies: preparation by hydrogenolysis on metal catalyst [J]. Green Chem, 2002, 2: 89-91.

- [11] Huber GW, Dumesic JA. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery [J]. *Catal Today*, 2006, 111: 119–132.
- [12] 张虹, 刘宗章, 张敏华. Ru/C 催化氢解山梨醇制备 C2~C3 多元醇[J]. *化学工业与工程*, 2008, 25: 143–145.
- [13] Zhao L, Zhou JH, Sui ZJ, Zhou XG. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon-nanofiber supported ruthenium catalyst [J]. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 30–35.
- [14] 李国洁, 蔡红光, 刘彦卿等. 钌催化氢解山梨醇制备 C2-C3 多元醇影响因素的研究[J]. *河北工业科技*, 2009, 26: 497–499.
- [15] Banua M, Sivasanker S, Sankaranarayanan TM, *et al.* Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY [J]. *Catal Commun*, 2011, 12: 673–677.
- [16] Krässig HA. *Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity* [M]. Yverdon: Gordon and Breach Science Publishers, 1993. 26.
- [17] Yang PF, Kobayashi H, Fukuoka A. Recent Developments in the catalytic Conversion of cellulose into valuable chemicals[J]. *Chinese J Catal*, 2011, 32: 716–722.
- [18] Chen L, Wang S, Liu HC. Cellulose Conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7636–7639.
- [19] Palkovits R, Tajvidi K, Procelewska J, *et al.* Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts [J]. *Green Chem*, 2010, 12: 972–978.
- [20] Geboers J, de Vyver SV, Carpentier K, *et al.* Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon [J]. *Chem Commun*, 2010, 46: 3577–3579.
- [21] Geboers J, de Vyver SV, Carpentier K, *et al.* Hydrolytic hydrogenation of cellulose with hydrotreated caesium salts of heteropoly acids and Ru/C [J]. *Green Chem*, 2011, 13: 2167–2174.
- [22] Palkovits R, Tajvidi K, Ruppert AM, *et al.* Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 576–578.
- [23] Fukuoka A, Dhepe PL. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5161–5163.
- [24] Dhepe PL, Fukuoka A. Cracking of cellulose over supported metal Catalysts [J]. *Catal Surv Asia*, 2007, 11: 186–191.
- [25] Kobayashi H, Ito Y, Komanoya T, *et al.* Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts [J]. *Green Chem*, 2011, 13: 326–333.
- [26] Deng WP, Tan XS, Fang WH, *et al.* Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst [J]. *Catal Lett*, 2009, 133: 167–174.
- [27] Liu M, Deng WP, Zhang QH, *et al.* Polyoxometalate-supported ruthenium nanoparticles as bifunctional heterogeneous catalysts for the conversions of cellobiose and cellulose into sorbitol under mild conditions [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 9717–9719.
- [28] Han JW, Lee H. Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution [J]. *Catal Commun*, 2012, 19: 115–118.

(责任编辑: 孙媛媛)

作者简介



张军, 博士研究生, 主要从事生物质资源转化利用方向的研究。

E-mail: zhangjun871028@yahoo.cn



武书彬, 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