鈷鎳硼觸媒在木糖催化氫化成木糖醇之應用

廖炳傑*、游汶玟、許榕豈

桃園創新技術學院應用科技研究所

摘　要

本研究採化學還原法以硼氫化鈉為還原劑製備CoNiB奈米觸媒，以BET、ICP、XRD、DSC、TEM與XPS等技術分析瞭解觸媒的物理及表面性質，並以木糖氫化成木糖醇之水溶液相反應評估觸媒的催化能力。反應條件藉改變觸媒之金屬比例、木糖起始濃度、反應壓力及溫度予以最適化，以達成最高的反應性。CoNiB 觸媒於木糖氫化之反應性高，活性不僅優於NiB與CoB觸媒，更遠高於傳統倫尼鎳觸媒。CoNiB觸媒中添加少量鈦、鉻或鉬，能進一步提升木糖之氫化活性。

關鍵字：化學還原法、CoNiB觸媒、木糖、氫化、木糖醇、促進劑

*E-mail: bjliaw@tiit.edu.tw; Tel.: 03-4361070 ext 1231; fax: 03-4650771.

APPLICATION OF CoNiB CATALYST IN THE CATALYTIC HYDROGENATION OF XYLOSE TO XYLITOL

Biing-Jye Liaw*, Wen-Wen You, Jung-Chi Hsu

Graduate School of Applied Technology, Taoyuan Innovation Institute of Technology, Jhongli 32091, Taiwan, ROC

Abstract

CoNiB nano-catalysts are prepared by chemical reduction with sodium borohydride. Physical and surface properties of catalysts are characterized by techniques of BET, ICP, XRD, DSC, TEM and XPS. Catalytic behaviors of catalysts are evaluated in the hydrogenation of xylose to xylitol under aqueous phase system. The reaction conditions are optimized by varying the metal ratio of catalyst, initial xylose concentration, reaction pressure and temperature to achieve the maximum reactivity. CoNiB catalysts are highly reactive in the hydrogenation of xylose. They are significantly more active than NiB and CoB, and much more active than conventional Raney nickel catalyst. Furthermore, a small amount of Th, Cr or Mo incorporated into CoNiB can promote the activity of the xylose hydrogenation.

Keywords: Chemical reduction, CoNiB catalyst, Xylose, Hydrogenation, Xylitol, Promoter.

*E-mail: bjliaw@tiit.edu.tw; Tel.: 03-4361070; fax: 03-4650771.

壹、前言

糖醇為天然存在的多元醇(polyol)，廣泛分布於海藻、蔬果、樹木等植物中，但天然糖醇含量偏低，直接提純之生產成本偏高，且原料來源及品質受地區及季節影響頗大，故目前商業上主要採催化氫化製程來大量製造糖醇[1,2]。木糖醇(xylitol)是氫化木糖(xylose)所得之五碳糖醇(圖 1)，甜度與蔗糖相當，熱量為蔗糖之 65%，為天然之低熱量甜味劑，能降低蛀牙機率，可用以改善糖尿病之症狀，可作為靜脈注射之營養劑，還可用來合成其它化學品[3]。

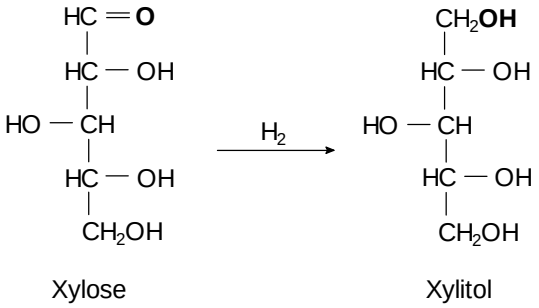

圖 1　木糖氫化成木糖醇反應

商業催化氫化製程最常使用倫尼鎳(Raney nickel)為觸媒[4]，其雖具有高活性及價格便宜的優點，但也有許多缺點。Mikkola 等[5,6]指出倫尼鎳於木糖氫化成木糖醇反應中因活性位置喪失而失活，原因為鎳與促進劑被瀝濾出、觸媒表面結構崩塌、有機物質之強吸附等；此外，製造倫尼鎳觸媒時大量使用強鹼液也容易污染環境。

金屬-硼觸媒又稱硼化金屬觸媒，是利用化學還原法以硼氫化鈉為還原劑，還原溶於水溶液中之金屬離子所製得的奈米微粒，此法相對於製造倫尼金屬觸媒時需使用大量強鹼液而言，具有對環境友善的特性，且化學還原法僅需簡單的攪拌及分離裝置，短時間內即可製得具活性且具大比表面積的新鮮奈米觸媒[7]。

單金屬-硼觸媒 NiB 及 CoB 具高活性及特殊選擇性，基本上於單一官能基氫化反應中，NiB 對 C=C 雙鍵之氫化及 CoB 對 C=O 雙鍵之氫化有媲美倫尼鎳及倫尼鈷的催化活性[7]。近年來金屬-硼觸媒開始延伸至雙金屬-硼觸媒的領域，大陸學者最早以化學還原法製備 CoNiB 雙金屬-硼觸媒，應用於苯及乙胺的氫化反應。本實驗室也以化學還原法製備 CoNiB 雙金屬-硼觸媒，於不飽和醛氫化反應中發現最佳觸媒之 Co/(Co+Ni)莫耳比為 0.5，反應活性為 NiB 及 CoB 的 2~3 倍，且催化性質偏向 NiB 觸媒，會優先選擇氫化共軛 C=C/C=O 中的 C=C 鍵[8]；於果糖氫化反應中發現最佳 CoNiB 觸媒之 Co/(Co+Ni)莫耳比為 0.6，催化活性高於 NiB 及 CoB，

更遠高於倫尼鎳[9]。

本研究將 CoNiB 觸媒應用於木糖水溶液氫化成木糖醇反應，探討 CoNiB 觸媒之最適金屬莫耳比例、於木糖氫化之催化特性及反應條件對木糖氫化之影響。

貳、研究方法

一、觸媒製備及性質鑑定

採用硼氫化鈉化學還原法製備觸媒，將不同比例之醋酸鎳與醋酸鈷共溶於去離子水中(0.1 M)，在氮氣流環境下加入硼氫化鈉(1 M)水溶液，還原沈澱所得之黑色微粒經數次水洗，即得具催化活性的新鮮 CoNiB 觸媒。CoNiB 中之金屬總量為 2 mmol，金屬比例以 Co/(Co+Ni)莫耳比值表示。添加促進劑(鈍、鉻或鉬)之觸媒，先將促進劑鹽類與醋酸鎳及醋酸鈷共溶於去離子水中，其餘步驟相同。

觸媒用於性質鑑定時，先將新鮮觸媒以乙醇清洗數次，再於室溫及含微氧之氮氣流下緩慢乾燥鈍化後使用。以 BET 技術測定觸媒比表面積、ICP 技術分析觸媒整體組成、XRD 技術瞭解觸媒晶相結構、DSC 技術分析觸媒熱穩定性、TEM 技術測定觸媒粒徑、XPS 技術分析觸媒表面組成。

二、反應測試

木糖氫化反應採半批式方式，於電磁攪拌不銹鋼高壓反應器中(Parr 4842，160 ml)，將新鮮觸媒懸浮於木糖水溶液中進行。標準反應條件為使用含 2 mmol (Co+Ni)之觸媒，5.556 g 木糖及 50 g 水 (木糖含量 10 wt%)，溫度 70 °C，壓力 4 MPa，攪拌速率 500 rpm。反應試樣需先經衍生化處理[10,11]，以 Sweeley 等發展出之 trimethylsilyl ether 衍生化法為參考依據，先將羰基衍化成氨衍生物(oxime)，再使用矽烷化(silylation)試劑將各羥基中之活性氫以矽烷基取代，以大幅降低分析物的沸點及異構物數目，衍生化後之樣品以高解析度之 GC-FID 分析，管柱為 fused silica capillary column 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (Supelco)。

參、結果與討論

一、物性鑑定

CoNiB 觸媒為粒徑約 4~7 nm 之奈米微粒(圖 2)，粒徑大小及分佈範圍都比 NiB

(7~15 nm)及 CoB (5~10 nm)觸媒小[7]。CoNiB 之比表面積約 20 m^2/g (表 1)，整體組成中金屬對硼之元素比值與 CoB 及 NiB 單金屬觸媒之整體組成相當約 2.3，且 CoNiB 之表面 Co/(Co+Ni)比值與整體 Co/(Co+Ni)比值相近。由 XPS 結果知，觸媒表面之鎳及鈷為零價金屬態，硼則有二種(圖 3)，與鎳/鈷成合金態之硼(187.8 eV)及氧化態硼(192.3 eV)，前者之束縛能較元素態硼(187.1 eV)低 0.7 eV，顯示 CoNiB 觸媒中之硼轉移部分電子給鈷及鎳，提高了鈷/鎳原子的電子密度，此與 NiB 之情形類似[7]。

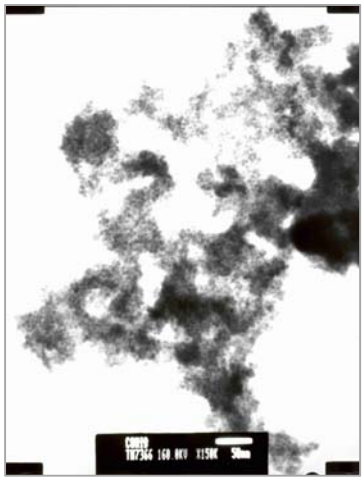

圖 2　CoNiB 觸媒之 TEM 照片

表 1　觸媒之比表面積與整體及表面組成

Catalyst	S_{BET}	Bulk composition (at. ratio)		Surface composition (at. ratio)	
	(m^2/g)	Co/(Co+Ni)	(Co+Ni)/B	Co/(Co+Ni)	(Co+Ni)/B
NiB	27.9	0.00	2.3	0.00	2.6
CoNiB(0.8)[a]	19.7	0.80	2.3	0.81	2.2
CoB	18.8	1.00	2.2	1.00	2.5

[a] The initial mole ratio of Co/(Co+Ni) in preparation.

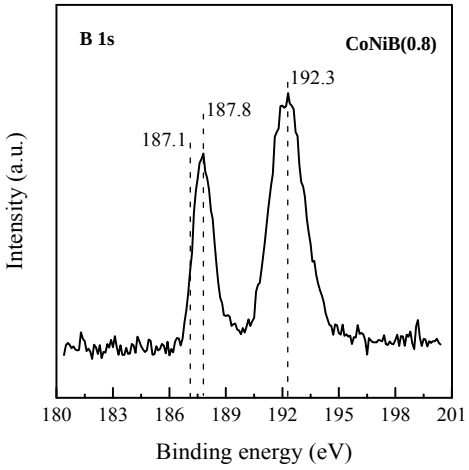

圖 3 CoNiB 觸媒之 B 1s XPS 光譜

新鮮 CoNiB 觸媒為非晶態結構(圖 4)，加熱至 400 °C 也沒有明顯的 Ni 或 Co 結晶繞射峰出現，顯示 CoNiB 之熱穩定性高於 CoB 及 NiB [8]，DSC 分析(圖 5)亦呈現相同的趨勢。

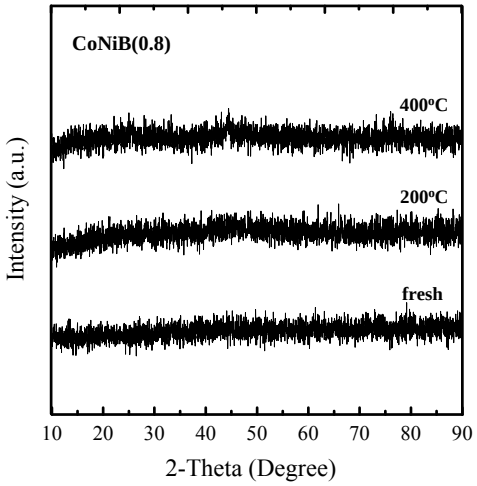

圖 4 CoNiB 觸媒之 XRD 圖譜

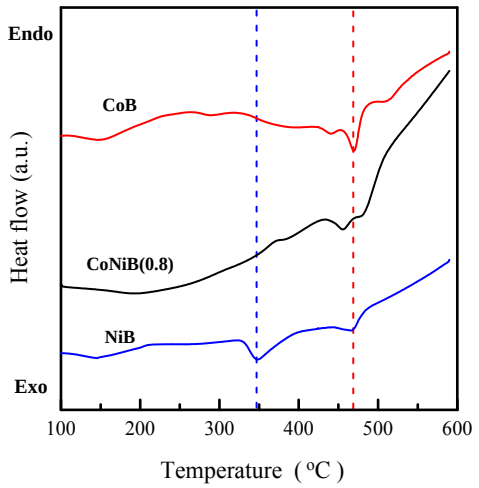

圖 5 觸媒之 DSC 曲線

二、觸媒之氫化反應活性

CoNiB 雙金屬觸媒之金屬比例明顯影響觸媒氫化木糖之反應初速率(R_i)，具最高活性觸媒之 Co/(Co+Ni)莫耳比為 0.8 (圖 6)，此外，Co/(Co+Ni) = 0.3~0.9 之 CoNiB 觸媒活性均優於 CoB 及 NiB，顯示 CoNiB 雙金屬觸媒並非單金屬觸媒 NiB 與 CoB 的物理混合物。圖 7 為不同觸媒氫化木糖之轉化率與時間關係，反應二小時之轉化率大小為：CoNiB (70.1%) > CoB (35.0%) > NiB (12.5%) > Raney Ni (9.2%)，CoNiB(0.8)活性遠高於倫尼鎳，若以單位金屬重量之反應初速率為比較基準，CoNiB(0.8)約為倫尼鎳的 7 倍。

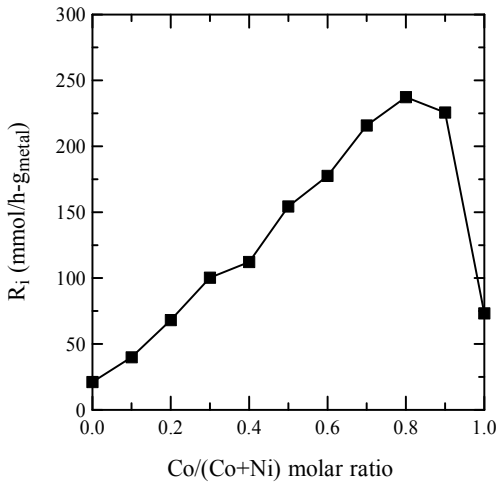

圖 6 CoNiB 觸媒中 Co/(Co+Ni)比對反應之影響

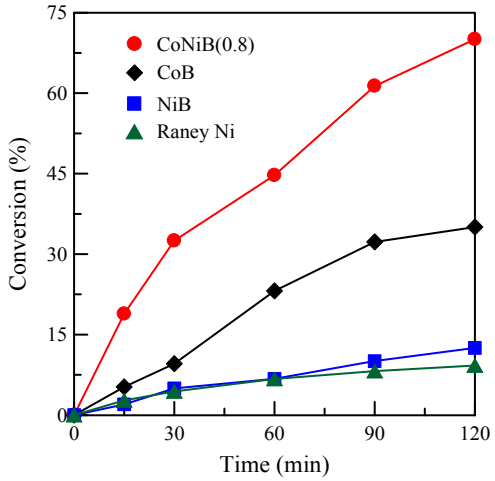

圖 7 不同觸媒氫化木糖之比較

在 70 °C、10 wt%木糖水溶液及 2~6 MPa 反應條件下，CoNiB 氫化木糖之初速率隨壓力之增加線性增加，氫氣壓力之表觀反應級數為 0.40；在 70 °C、4 MPa 及 0.35~1.18 M (5~15 wt%)木糖初濃度反應條件下，CoNiB 氫化木糖之初速率亦隨木糖濃度之增加線性增加，木糖濃度之表觀反應級數為 0.09，顯示 CoNiB 觸媒表面上氫氣相對於木糖為弱吸附。在 4 MPa、10 wt%木糖水溶液及 50~100 °C 反應條件下，CoNiB 氫化木糖之初速率隨溫度上升(50~80 °C)遞增，但超過 80 °C 反下降，此為較高溫度下更不利於氫氣在觸媒表面上競爭吸附的結果。由 50~80 °C 間 CoNiB 氫化木糖之 Arrhenius 圖(圖 8)，計算得表觀反應活化能為 22.13 kJ/mol，小於倫尼鎳之 27.20 kJ/mol [12]。

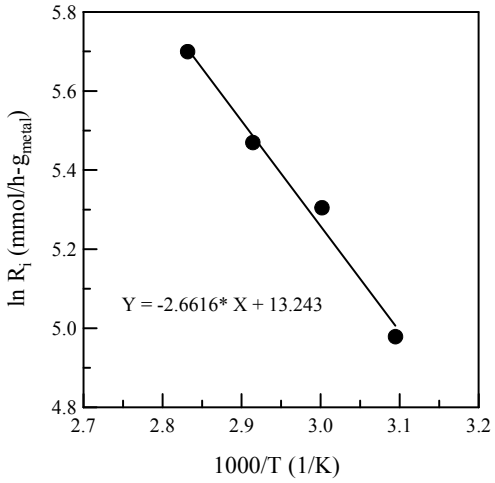

圖 8 木糖氫化之 Arrhenius 圖

CoNiB(0.8)觸媒中添加 5% 鈦、鉻或鉬促進劑，都能有效提升木糖的氫化活性(圖 9)，Th-CoNiB、Cr-CoNiB 及 Mo-CoNiB 之反應初速率分別為 CoNiB 的 1.41、1.25 及 1.20 倍。

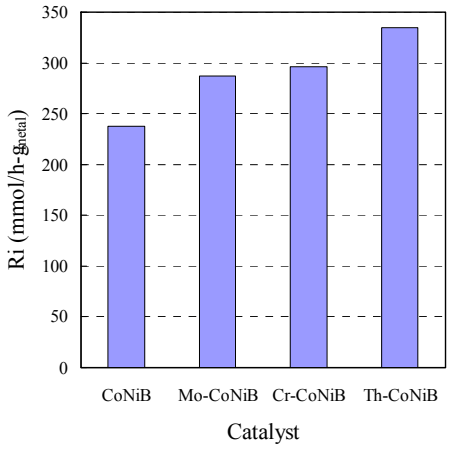

圖 9　促進劑對 CoNiB 氫化木糖之影響

肆、討論

由物性鑑定知CoNiB粒徑比NiB 及CoB小，表面積則介於NiB 及CoB之間，表面積雖無法呈現與粒徑相符的趨勢，但由不同金屬比例 CoNiB 觸媒活性之變化關係推測，表面積並非活性大幅增加的主要影響因素，雙金屬觸媒中 Ni 與 Co 之間的交互作用應該扮演重要的角色。CoB 的 d 軌域電子密度小於 NiB，因此木糖分子中之 C=O 鍵吸附於 CoB 表面之強度會大於 NiB，但以 CoB 為觸媒的反應初速率約為 NiB 的 3 倍，顯見 CoB 對 C=O 鍵較強的吸附強度雖利於反應，但強度可能過強。CoNiB 雙金屬觸媒的 d 軌域電子密度介於 NiB 與 CoB 之間，與 NiB 相較，隨 Co 添加量增多，d 軌域電子密度漸小，對 C=O 鍵的吸附強度漸增，於 Co/(Co+Ni)=0.8 時，吸附強度雖不及 CoB，但最有利於木糖 C=O 鍵的氫化。

木糖氫化速率的高低是木糖與氫氣在觸媒表面上競爭吸附的結果，由反應物之表觀反應級數知，CoNiB 觸媒表面上木糖相對於氫氣為強吸附，適當高的溫度(70~80 °C)及較高的氫氣壓力才有利於水溶液中溶解度偏低之氫氣與木糖在觸媒表面上競爭吸附，而 CoNiB 觸媒中 B 提供部分電子給合金態之 Co 及 Ni，使 Co 及 Ni 的電子密度提高，削弱了木糖分子中 C=O 鍵在觸媒表面上的吸附強度，並利於氫氣的競爭吸附，致 CoNiB 之氫化速率遠高於倫尼鎳。當 CoNiB 觸媒中加入

鈦、鉻或鉬促進劑，這些促進劑是以氧化態存在，促進劑金屬離子(Th^{4+}、Cr^{3+}、Mo^{4+})可經由旁鍵(side-bond)的方式親和拉引活化 C=O 鍵之氧端，因而能促進木糖在 CoNiB 觸媒上的氫化速率。

伍、結論

以化學還原法製備之雙金屬-硼 CoNiB 為非晶態觸媒，粒徑 4~7 nm，熱穩定性高於單金屬-硼觸媒 NiB 及 CoB。CoNiB 不同於 NiB 及 CoB 觸媒的物理混合物，雙金屬的電子效應使得木糖於 CoNiB 上的吸附狀態更有利於木糖氫化反應的進行，最佳觸媒 CoNiB(0.8)之 Co/(Co+Ni)莫耳比為 0.8，於 70 °C 及 4 MPa 條件下，CoNiB(0.8)氫化 10 wt%木糖水溶液之初速率為倫尼鎳的 7 倍。CoNiB 於木糖水溶液氫化之最佳反應溫度為 70~80 °C，表觀活化能為 22.13 kJ/mol，氫氣壓力及果糖初濃度之表觀反應級數分別為 0.40 及 0.09。CoNiB(0.8)觸媒中添加 5% 鈦、鉻或鉬促進劑，能進一步提升木糖的氫化速率。

陸、參考文獻

1. Heikkila, H., Ojamo, H., Miasnikov, A., Ravanko, V. and Tylli, M., 2005, “Process for the production of xylitol.” *U.S. Patent*, 6,911,565.
2. Shimazu, K., Tateno, Y., Magara, M., Okamoto, N., Ohshima, T., Nagasawa, M. and Sakamura, H., 2002, “Raney catalyst, process for producing it and process for producing a sugar-alcohol using the same.” *U.S. Patent*, 6,414,201.
3. Mishra, D.K., Dabbawala, A.A. and Hwang, J.S., 2013, “Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol.” J. Mol. Catal. A: Chem., 376: 63-70.
4. Gorp, K. van, Boerman, E., Cavenaghi, C.V. and Berben, P.H., 1999, “Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production.” Catal. Today, 52: 349-361.
5. Mikkola, J.P., Varino, H., Salmi, T., Sjoholm, R., Ollonqvist, T. and Vayrynen, J., 2000, “Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol.” *Appl. Catal. A: Gen.*, 196: 143-155.
6. Mikkola, J. P. and Salmi, T., 2001, “Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol — prolonging the catalyst activity by means of on-line ultrasonic

treatment." *Catal. Today*, 64: 271-277.

7. Chen, Y.Z., Liaw, B.J. and Chiang, S.J., 2005, "Selective hydrogenation of citral over amorphous NiB and CoB nano-catalysts." *Appl. Catal. A: Gen.*, 284: 97-104.
8. Liaw, B.J., Chiang, S.J., Chen, S.W. and Chen, Y.Z., 2008, "Preparation and catalysis of amorphous CoNiB and polymer-stabilized CoNiB catalysts on hydrogenation of unsaturated aldehydes." *Appl. Catal. A: Gen.*, 346: 179-188.
9. Liaw, B.J., Chen, C.H. and Chen, Y.Z., 2010, "Hydrogenation of fructose over amorphous nano-catalyst of CoNiB and polymer-stabilized CoNiB." *Chem. Eng. J.*, 157: 140-145.
10. Sweeley, C.C., Bentley, R., Makita, M. and Wells, W.W., 1963, "Gas-liquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugars and related substances." *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 2497-2507.
11. Rojas-Escudero, E., Alarcón-Jiménez, A.L., Elizalde-Galván, P. and Rojo-Callejas, F., 2004, "Optimization of carbohydrate silylation for gas chromatography." *J. Chromatogr. A*, 1027: 117-120.
12. Wisniak, J., Hershkowitz, M., Leibowitz, R. and Stein, S., 1974, "Hydrogenation of xylose to xylitol." *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 13: 75-79.