

金属氧化物在山梨醇脱水反应中的应用研究进展

刘 珊, 刘 希, 胡晓娜, 何明锋, 伊 卓*

(中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京, 100013)

摘要: 异山梨醇是重要的生物基绿色化学制品, 由反式连接的四氢呋喃环组成, 加入聚合物中可提高机械强度和高温性能, 也可以作为化工中间体应用在食品、医药、化妆品等领域. 酸催化剂是山梨醇脱水制备异山梨醇的关键, 设计及制备高性能、高稳定性、可回收利用的非均相固体酸催化剂是异山梨醇领域的研究热点. 本文系统梳理了金属氧化物在山梨醇脱水反应中的研究进展, 从催化反应机理、金属氧化物分类及应用、催化剂失活、调控策略和未来发展趋势等方面进行探讨, 为高性能固体酸催化剂的理论设计和工艺优化提供理论指导和技术支持.

关键词: 山梨醇; 脱水; 异山梨醇; 金属氧化物催化剂

中图分类号: O643.32; TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 1001-3555(2026)03-0344-15

煤、石油、天然气等传统化石能源具有较高的碳含量, 转化利用时释放大量温室气体、引发酸雨或光化学烟雾、破坏生态环境. 生物质是传统化石能源的理想替代品, 来源丰富且廉价易得, 以绿色和可再生的生物质生产化工产品、生物质燃料和生物基材料已成为当前研究热点^[1-2]. 山梨醇是“十二大”生物质平台化合物之一, 可从生物质糖类、纤维素、淀粉中大量获取, 制备工艺较为成熟且原料在我国

东北地区富余^[3-4]. 山梨醇通过脱水反应制备的异山梨醇是目前唯一实现工业化生产的糖类二元醇, 具有手性中心且分子刚性大, 在生产医药中间体、可降解生物聚合物、增塑剂和食品添加剂领域具有广泛应用, 如图 1 所示^[5-6]. 以异山梨醇为单体制备聚合物时, 其独特的手性结构、刚性呋喃环和较好的光学性质可显著提高聚合物的机械强度, 优化聚合物的抗冲击性能、高温性能和光学性能^[7-8].

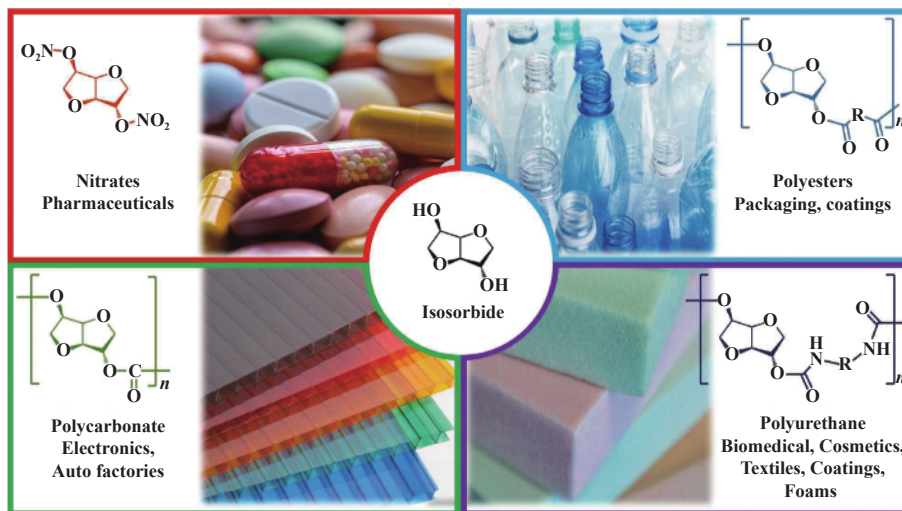


图 1 异山梨醇下游市场应用^[5]

Figure 1 The application of isosorbide^[5]

收稿日期: 2026-02-26; 修回日期: 2026-03-27.

作者简介: 刘珊 (1993—), 女, 博士, 工程师, 研究方向为非均相催化剂设计与精细化工产品制备, E-mail: liushan.bjhy@sinopec.com [Liu Shan (1993—), female, doctor, engineer, mainly engaged in research on heterogeneous catalysts design and fine chemicals synthesis, E-mail: liushan.bjhy@sinopec.com].

* 通信联系人, E-mail: yiz.bjhy@sinopec.com.

工业上异山梨醇生产工艺是通过淀粉和纤维素发酵制备葡萄糖, 然后葡萄糖加氢制得山梨醇, 最后催化山梨醇脱水制备异山梨醇, 如图2所示^[5]. 传统的山梨醇脱水工艺主要采用液体酸(如硫酸、盐酸等无机酸)催化剂, 存在腐蚀反应设备、不可重复使

用及难连续化生产的缺点. 固体酸催化剂具有酸性质可调、易于从反应体系分离、可反复使用的优点, 随着环保要求日趋严苛和可持续发展理念的深入, 开发高效的固体酸催化剂已成为实现异山梨醇规模化生产的关键^[9].

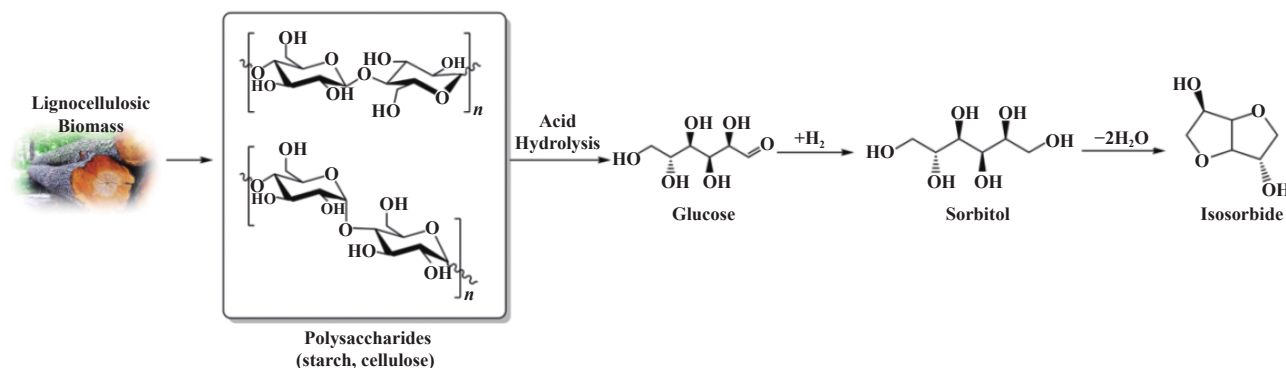


图2 以木质纤维素生物质多糖(纤维素或淀粉)为原料、葡萄糖和山梨醇为中间体制备异山梨醇^[5]

Figure 2 Production of isosorbide starting from lignocellulosic biomass polysaccharides (cellulose or starch), with glucose and sorbitol as intermediates^[5]

常见的固体酸催化剂包括天然黏土矿物(如高岭土、天然沸石等)、固载酸(Al_2O_3 、 SiO_2 等载体负载 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH 等)、阳离子交换树脂、金属氧化物及硫化物、氧化物混合物、杂多酸、分子筛、金属磷酸盐、金属硫酸盐和金属氯化盐等^[10]. 其中, 金属氧化物(氧化物及其含氧酸盐), 如单金属氧化物、金属氧化物混合物、分子筛、杂多酸(盐)、磷酸盐和硫酸盐等催化剂表面具有丰富的酸性—OH基团(Brønsted酸位点)或配位不饱和的金属离子(Lewis酸位点)可作为活性位点, 催化石油化工中的异构化反应、烷基化反应以及有机合成中的烯烃水合、醇脱水、烯烃异构化、酯化反应等^[10]. 以多元醇脱水反应为例, 当催化剂含有Brønsted酸位点时, 多元醇的羟基与Brønsted酸中心相互作用形成水合氢离子并脱除一分子水生成碳正离子, 然后碳正离子脱 H^+ 生成脱水产物; 当催化剂含有Lewis酸位点时, 由于空间位阻效应, 多元醇的端位碳原子会优先吸附在金属离子上, 然后同时打开C—OH键和C—H键发生脱水反应生成目标产物^[11]. 山梨醇在固体酸催化剂作用下发生两步脱水反应可制得异山梨醇, 若反应条件比较温和、催化剂酸性不高则仅得到单脱水产物1,4-脱水山梨醇或3,6-脱水山梨醇. 因此, 催化剂的类型、酸位点强度、酸含量等对催化活性具有重要的影响^[12]. 本文系统梳理了金属氧化物及其含氧酸盐在山梨醇脱水制备异山梨醇反应中

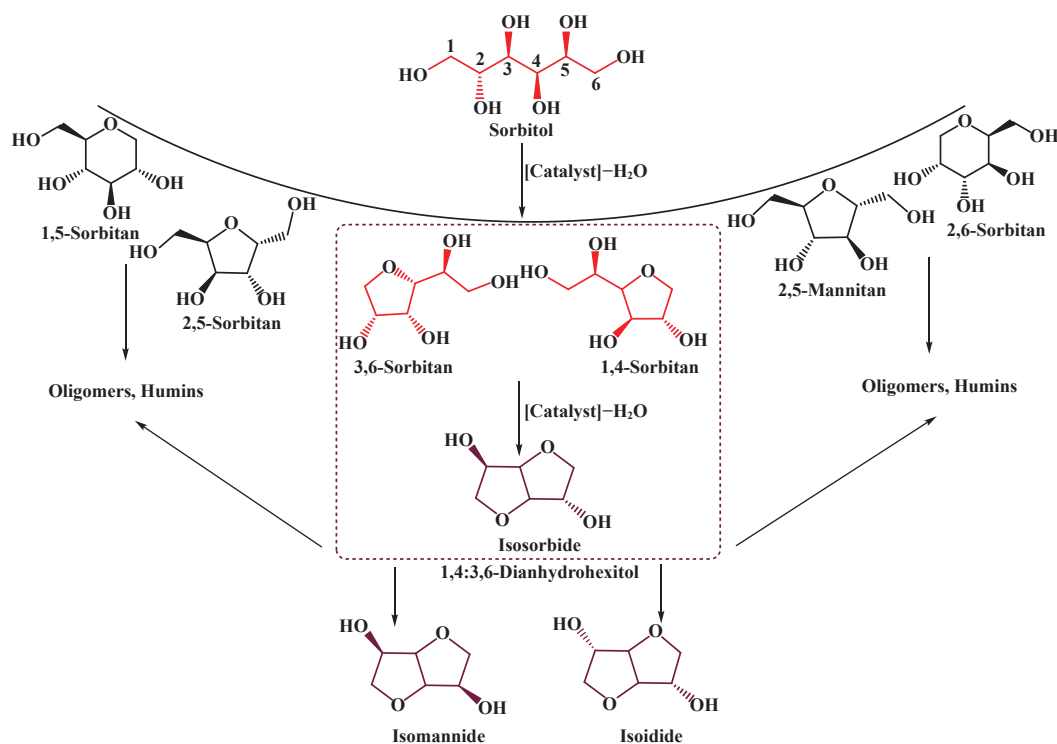
的研究进展, 从催化反应机理、催化剂分类、催化剂失活、结构调控与优化策略、未来发展趋势等方面进行了深入探讨, 为高性能固体酸催化剂的理论设计和工艺优化提供理论指导和技术支持.

1 山梨醇脱水反应催化剂研究

1.1 山梨醇脱水反应网络

不可食用的木质纤维素是生物质的的重要组成部分、全球年产量超1800亿吨, 主要由纤维素(质量分数35%~45%)、半纤维素(质量分数25%~35%)和木质素(质量分数20%~30%)组成^[1, 13]. 木质纤维素分子中含有羟基、醛基、酯基、醚键等含氧官能团, 通过化学反应可转化为高附加值的化学品、供工业生产应用^[1]. 其中, 纤维素及其衍生物通过水解生成葡萄糖是其高值转化的初始步骤, 后续可以被氢解为山梨醇, 生产工艺成熟且原料富余^[3, 14].

山梨醇为多羟基链式糖醇, 六个羟基在酸催化剂下均可参与脱水反应制备高附加值下游产品, 如1,4-脱水山梨醇、异山梨醇等, 同时会生成多种异构体副产物, 其脱水反应路径如图3所示^[15-16]. 其主反应包括两步脱水过程, 即山梨醇先脱除一分子水制得1,4-(或3,6-)脱水山梨醇, 然后二次脱水制得异山梨醇. 然而, 山梨醇一次脱水产物比较复杂, 包括1,4-脱水、3,6-脱水、1,5-脱水、2,5-脱水、2,6-脱水山梨醇等; 二次脱水产物除目标产物异山梨醇外, 还

图3 山梨醇脱水反应路径^[15-16]Figure 3 The reaction network of sorbitol dehydration^[15-16]

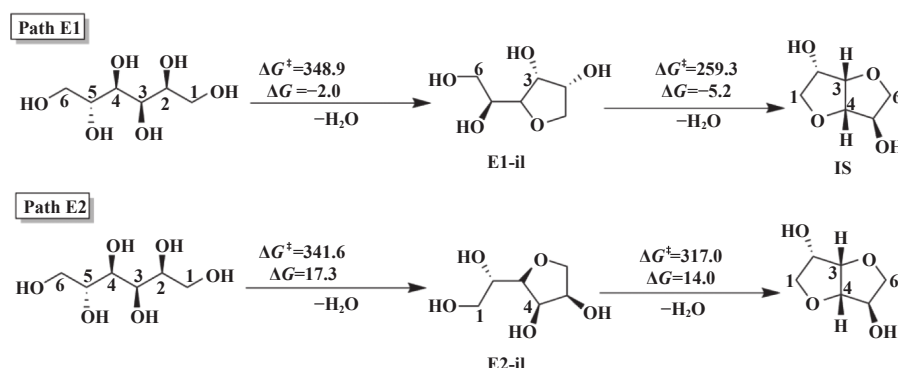
会有异甘露醇和异艾杜醇等。此外, 异山梨醇生成后还会发生聚合、降解等副反应。单脱水反应副产物多、脱水深度不确定性以及脱水产物发生聚合形成焦炭类腐黑质会导致异山梨醇选择性降低, 而选择适宜的催化剂是提高目标产物选择性的关键^[17]。

1.2 山梨醇脱水反应动力学

胡斌等结合快速热解实验和密度泛函理论(DFT)探究山梨醇快速热解特性与反应机理时发现, 山梨醇快速热解主要生成小分子产物、呋喃类产物以及脱水糖醇产物。脱水糖醇产物异山梨醇是经由成环优先反应生成, 路径E1 (1,4-成环) 和E2 (3,6-成环) 为两种不同的成环顺序, 如图4所示^[14, 18]。以反应路径E1为例, 4-OH和1-H(OH)的脱水成环反应能垒较低; 而反应路径E2中, 3-OH和6-H(OH)脱水反应能垒较低。通过路径E1和E2成环生成异山梨醇的反应能垒差距不大, 在初次脱水成环时, 反应路径E2的 $\Delta G^\ddagger = 341.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 小于E1的 $\Delta G^\ddagger = 348.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略具有动力学优势; 而在二次脱水成环时, 反应路径E1的 ΔG 为负数, 具有热力学优势。Wang等^[19]以 NbOPO_4 为催化剂, 在220~250 °C范围内考察山梨醇脱水反应。热力学计算表明山梨醇两步脱水均是吸热过程, 第一步脱水过程是不可逆的, 而第二步脱水为可逆过程。建立了拟均相一级反

应动力学模型, 在所考察温度范围内动力学拟合曲线与实验数据高度吻合 ($R^2 \geq 0.97$)。根据拟合数据分别计算了两次脱水反应活化能, 第一步脱水生成1,4-(或3,6-)脱水山梨醇的活化能为 $117.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低于生成1,5-/2,6-/2,5-脱水产物的活化能 ($139.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 低温抑制副产物的生成。而在第二步脱水反应中, 1,4-(或3,6-)脱水山梨醇生成异山梨醇的活化能为 $137.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 明显高于逆反应步骤的活化能 ($94.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 高温有利于反应正向进行。然而, 高温条件同样会促进副产物生成或使异山梨醇聚合生成腐黑质, 需要建立产物生成和聚合反应之间的温度平衡。根据热力学计算和动力学模拟结果, 提出了先低温后高温的两段式反应工艺, 第一阶段较低的反应温度提高产物选择性, 而第二阶段较高的反应温度可以提高转化速率。

在不同类型的固体酸催化剂上, 山梨醇两步脱水反应的活化能有明显区别, 其反应的速控步骤发生变化。Lertna等以常见的苯乙烯-聚苯乙烯磺酸型树脂催化山梨醇脱水反应并进行动力学研究, 发现虽然都是同类型树脂材料, 但不同牌号的催化剂之间两步脱水反应活化能有明显区别。以Purolite CT269为催化剂时, 第一步脱水反应活化能 ($84.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 高于第二步 ($79.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 第一

图4 异山梨醇生成的可能路径 (ΔG , kJ·mol⁻¹)^[14, 18]Figure 4 Possible pathway for isosorbide generation (ΔG , kJ·mol⁻¹)^[14, 18]

步脱水反应为速率控制步骤; 而以 Amberlyst 36 为催化剂时, 第二步脱水反应活化能略高, 一次脱水反应后的中间体 (单脱水山梨醇) 与催化剂的相互作用直接影响反应的动力学^[20].

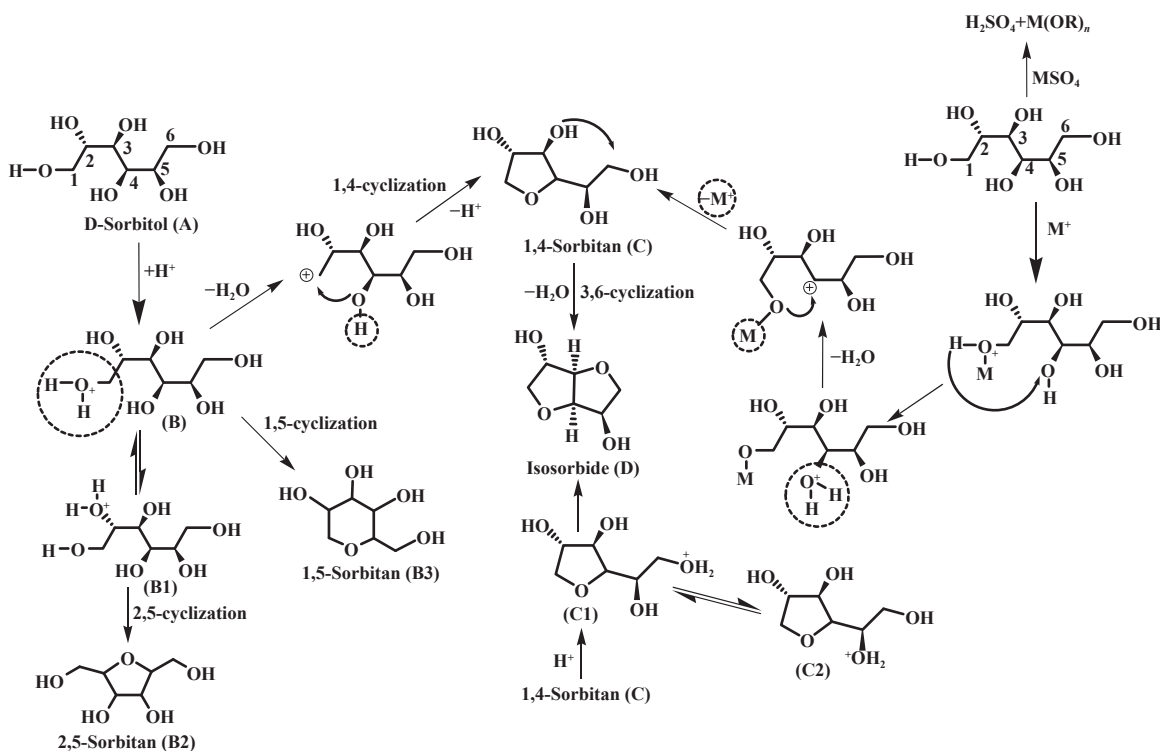
1.3 山梨醇脱水反应催化剂

催化剂开发是山梨醇脱水制备异山梨醇的技术关键, 催化剂类型分为均相和非均相两大类, 催化剂具有 Lewis 酸或 Brønsted 酸或两者兼具的活性位点. 20 世纪 40 年代, Bock^[21] 和 Barker^[22] 提出己糖醇的立体结构对脱水反应具有重要影响, 指出山梨醇在酸催化下的脱水反应遵循 S_N2 反应机理, 即 C1 或 C6 位的伯羟基会优先被质子化再通过 C4 或 C3 位羟基进行 S_N2 取代, 得到反式连接的四氢呋喃环. Lewis 酸和 Brønsted 酸催化机理类似, 均通过分子内 S_N2 机理进行. pK_a 值较小的 Brønsted 酸催化剂比 Lewis 酸催化剂具有更高的催化活性, 异山梨醇选择性更高. 反应过程中生成的副产物水会将 Lewis 酸位点转化为 Brønsted 酸位点, 提高反应活性^[16, 23]. 山梨醇在 Brønsted 酸和 Lewis 酸位点上的脱水反应机理如图 5 所示^[16]. 在 Brønsted 酸催化下, H⁺ 首先活化 C1 或 C6 位 OH 基团, 然后与 C4 或 C3 位 OH 基团环化脱水生成 1,4-或 3,6-脱水山梨醇中间体 (单脱水产物), 继续脱水生成异山梨醇. 若发生 C1 和 C5 位 OH 基团脱水或 C2 和 C5 位 OH 基团脱水, 则生成副产物 1,5-或 2,5-脱水山梨醇. 在 Lewis 酸催化下, 由于空间位阻效应, 金属活性位点优先活化 C1 和 C6 位 OH 基团形成金属烷氧化合物, C4 位氧孤对电子吸引活性 H 原子发生脱水环化形成 1,4-脱水产物, 继续脱水则生成异山梨醇^[16].

传统的异山梨醇生产多采用均相液体酸催化剂, 包括硫酸、盐酸、磷酸、醋酸、己二酸、甲基磺

酸、对甲苯磺酸等, 在较低温度 (~135 °C) 下即可实现异山梨醇选择性大于 75%^[24]. 此外, ZnCl₂、SnCl₄、AlCl₃、Ti(SO₄)₂、Zr(SO₄)₂ 等 Lewis 酸或其金属盐催化剂在较高温度 (>160 °C) 下也能催化异山梨醇的生成^[25-26]. 离子液体具有酸碱性质可调、高溶解性等优点, Deng 等^[27] 采用磺酸功能化的离子液体催化山梨醇脱水反应, 通过改变阴离子组成或阳离子修饰后显著提升质子化能力, 异山梨醇收率达 82%. 均相催化剂脱水活性高且异山梨醇选择性好, 但腐蚀反应设备、与产物分离困难、后处理复杂及难连续化生产的缺点制约了异山梨醇的大规模生产.

非均相催化剂具有腐蚀性低, 易于与反应体系分离, 可反复使用的优点, 制备高效的固体酸催化剂是催化山梨醇脱水制备异山梨醇的关键. 目前, 催化剂研究主要集中在酸性离子交换树脂、高分子聚合物、金属氧化物 (包括金属盐及其氧化物、杂多酸、分子筛) 等. 酸性离子交换树脂具有丰富的酸性位点、酸含量高且酸性质强, 以 Purolite CT269 为代表的强酸性阳离子交换树脂在常压下催化山梨醇脱水反应, 异山梨醇最大收率达 75%^[28]. 固体酸催化剂的活性一般低于均相催化剂, 因此需要较高的反应温度和反应时间, 而酸性树脂普遍热稳定性差且反应中易发生溶胀、导致酸性位点流失, 难以适应工业生产^[29]. 高分子聚合物催化剂主要为二乙烯基苯型聚合物, 将强吸电子基团 (三氟甲基磺酸、4-乙烯基苄基氯或水合对苯乙烯磺酸钠等) 嫁接到聚合物中可制得具有优异活性的催化剂^[30]. 然而, 聚合物酸性催化剂制备过程较为复杂且价格昂贵, 限制了其大规模应用. 相比之下, 金属氧化物催化剂具有丰富的酸性位点、优良的热稳定性且制备方法简单, 在山梨醇脱水制备异山梨醇反应中应用广泛.

图 5 山梨醇在 Brønsted 酸和 Lewis 酸位点上的反应网络^[16]Figure 5 Proposed reaction mechanism for Brønsted and Lewis acid catalyzed dehydration of sorbitol^[16]

酸中心驱动下的山梨醇脱水制备异山梨醇经两步脱水成环反应过程,生成目标产物的同时副产 1,5-/2,6-/2,5-脱水山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇、聚合物(腐黑质)等。为了提高异山梨醇的选择性和催化剂的循环使用性能,研究者们多面临以下科学问题与挑战:①酸中心-性能构效关系的建立。Brønsted 酸和 Lewis 酸位点均可以催化山梨醇脱水制备异山梨醇,如何制备具有适宜的酸位点比例、酸强度和酸含量的催化剂以提高异山梨醇选择性;②抑制腐黑质生成。如何调控催化剂结构以抑制聚合反应发生,减少腐黑质生成;③再生催化剂。催化剂活性位点改变会导致催化性能下降,如何正确识别催化剂失活原因并开展再生工作以恢复初始反应活性、延长催化剂使用寿命;④脱水反应工艺优化。如何平衡两步脱水反应条件需求且将副产物水及时与反应体系分离,以推动反应正向进行。下面将以金属氧化物催化剂为代表,详细综述研究者们山梨醇脱水制备异山梨醇中的主要研究工作,以及在提高催化剂活性和循环使用性能方面做出的改进措施。

2 金属氧化物催化剂的应用

金属氧化物是一类由金属元素与氧元素结合形

成的无机材料,根据元素组成为单金属氧化物、多金属复合氧化物以及杂原子掺杂复合氧化物^[31-32]。金属氧化物作为催化剂被使用的多为多组分氧化物(如多金属复合氧化物、杂多酸盐、分子筛等),非金属元素掺杂可以产生更多的晶格畸变、增加活性物种、诱导产生大量的酸性位点,进而改善催化性能^[19,33]。在山梨醇脱水反应中,根据活性组分的组成和结构可归纳为以下四大类:单一及改性金属氧化物、多金属复合氧化物、杂多酸盐以及分子筛催化剂。

2.1 单一及改性金属氧化物催化剂

单金属氧化物是由一种金属元素与氧元素形成的化合物,根据金属原子(M)与氧原子(O)的比例分配,分为 M_2O 型、 MO 型、 M_2O_3 型、 MO_2 型、 MO_3 型和 M_2O_5 型六大类,具有立体结构、层状结构、链状结构以及分子结构特征^[31]。单一的金属氧化物,如 M_2O_5 型的 Nb_2O_5 、 MO_2 型的 ZrO_2 等在高温焙烧制备过程中会发生晶相或晶体结构改变、颗粒团聚导致比表面积下降、酸性降低,进而导致催化活性下降^[34-35]。

为了提高单金属氧化物的酸强度和酸含量以及减少高温对单金属氧化物结晶性的影响,通常引入 H_2SO_4 或 H_3PO_4 修饰以提高酸性进而改善脱水性

能. Guo 等^[36]分别采用 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和 HNO_3 对 Nb_2O_5 进行酸化处理, 改性后酸位点含量 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$. H_2SO_4 修饰后的 Nb_2O_5 兼具 Brønsted 酸和 Lewis 酸位点且比表面积增加, Lewis 酸位点的引入促进中间体脱水制备异山梨醇、选择性增至 84.1%, 且脱水活性显著提高、转化率达 100%. 然而, 文献报道高温处理或水热环境下, 金属氧化物催化剂表面的硫酸根物种会发生分解 (以 SO_3 形式释放) 或浸出, 导致酸中心数量减少、催化活性下降, 限制循环使用^[37-38].

为了克服 H_2SO_4 改性的催化剂水热不稳定的缺陷, 研究者们开展了 H_3PO_4 改性研究. Zhang 等^[33]通过将 H_3PO_4 与 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 浸渍-焙烧制得含 $\text{TaH}(\text{PO}_4)_2$ 新活性相的改性催化剂. $\text{TaH}(\text{PO}_4)_2$ 中的 P-OH 具有中等强度酸性, 显著提高脱水反应性能. 调整 P/Ta 摩尔比使催化剂活性相发生变化 (如图 6 所示), 较高 P 含量导致聚磷酸盐生成、酸中心数目减少. 0.8 P/TaO 催化剂上酸位点含量最高, 在管式反应器中山梨醇完全转化、异山梨醇选择性增至 48.3%. 在 H_3PO_4 修饰的 Nb_2O_5 催化剂上, H_3PO_4 的引入有效避免了 Nb_2O_5 高温焙烧结晶、增大比表面积和增加 P-OH 酸性物种, 在管式反应器中山梨醇全部转化且异山梨醇选择性达 62.5%^[39]. 此外, 钼酸根 (MoO_4^{2-}) 离子引入 Nb_2O_5 制备的层状 HNbMoO_6 催化剂具有强 Brønsted 酸位点和插层结构, 有利于山梨醇进入插层并与强酸位点反应生成 1,4-脱水山梨醇中间体、提高异山梨醇选择性^[40].

与酸改性的金属氧化物催化剂相比, 引入 P 掺杂制备的金属磷酸盐催化剂制备方法简单且具有较好的催化性能. Rusu 等^[15]分别考察了三价金属磷酸盐 (如 B、Fe、Ce 和 La) 和四价金属磷酸盐 (Zr)

催化熔融态山梨醇和溶液态山梨醇脱水反应性能, BP 催化剂上山梨醇转化率和异山梨醇选择性均优于其他金属磷酸盐, 与其在水分子作用下生成的中等强度和强酸性酸位点 P—OH 和 B—OH 有关. 华东理工大学王艳芹团队采用磷酸氢二铵、磷酸、酒石酸铌和模板剂经水热合成和高温焙烧制得含 Brønsted 酸和 Lewis 酸位点的 NbOPO_4 催化剂, 经过热力学和动力学分析表明, 在 NbOPO_4 催化剂上山梨醇脱水反应为吸热反应且第二步脱水为可逆反应, 升高反应温度诱导副反应发生^[19].

单一及改性金属氧化物催化剂设计及制备方法简单、催化性能优异, 但金属组分价格昂贵、改性的酸性基团在反应体系中易流失、环境污染等问题限制了其大规模应用. 工业上, 单组分金属氧化物应用并不多见, 通常是两种以上组合、制成多组分金属氧化物催化剂 (多金属复合氧化物、杂多酸盐、分子筛等). 它们与单一金属氧化物催化剂相比, 具有稳定性好、耐高温、耐腐蚀等特点.

2.2 多金属复合氧化物催化剂

复合金属氧化物通常是由两种不同金属元素 A、B 和氧元素形成的化合物, 如果形成的金属氧化物有结晶结构, 则可以根据晶体结构确定氧化物的组成, 例如 ABO_2 型、 ABO_3 (钙钛矿) 型、 ABO_4 (白钨矿) 型和 AB_2O_4 (尖晶石) 型^[31]. 在没有特定结晶的情况下, 则会形成两种单金属氧化物的混合物或金属掺杂的混合氧化物.

曹麒^[41]等通过硅改性的方法制备了 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 复合氧化物催化剂, 克服了 SnO_2 易膨胀粉化和团聚的缺点, 增大了比表面积. 经硫酸改性后的催化剂兼具 Brønsted 和 Lewis 酸位点, 酸含量显著增加. 以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ 为催化剂时, 在 150 °C 下反应 1 h 后, 山梨醇完全转化、异山梨醇收率达 73.3%, Brønsted 酸和 Lewis 酸的协同作用提高异山梨醇收率. 山东天利药业有限公司公开了一系列酸化的 $\text{RO}_n\text{-SiO}_2$ 复合氧化物催化剂, RO_n 包括 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 CaO 、 MgO 和 Al_2O_3 , 通过两级反应器完成两步脱水反应、脱色、结晶制得异山梨醇产品, 最高摩尔收率达到 87.21%^[42]. 大连理工大学梁长海课题组采用回流浸渍法或共沉淀法制备了 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 和 WO_3/ZrO_2 催化剂, 高温焙烧时, MoO_3 和 WO_3 活性相在 ZrO_2 表面高度分散且形成化学键合, 克服了传统 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 中硫酸根基团易流失的缺点且保持强酸性, 异山梨醇的收率大于 70%^[43]. 中石化 (北京) 化

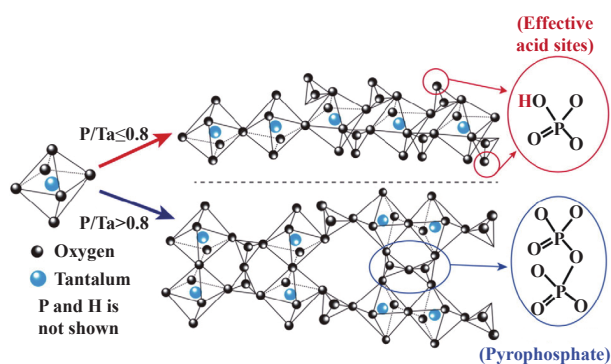


图 6 改性氧化物上活性位点形成示意图^[33]

Figure 6 The formation of actives sites in modified oxides^[33]

工研究院有限公司采用 VIIB 族金属氧化物与酸化的 IB、IVB、VB 和 VIB 族过渡金属氧化物的混合物催化山梨醇脱水反应,通过精馏方式对产物进行提纯,制得纯度为 99.5% 的重结晶产品^[44]. Zhang^[38] 等通过研磨法在硫酸化氧化锆中掺杂 Al,使硫酸根与 ZrO_2 的键合增强、表面硫酸根物种增多,提高了 Brønsted 酸含量和 B/L 酸比例.研磨法制备催化剂增加了颗粒间的介孔结构、增大了催化剂的比表面积和孔容,消除了反应物或产物的扩散限制、减少副反应. Al 掺杂量为 6% 时山梨醇完全转化且异山梨醇选择性达 73%,继续增加 Al 含量形成氧化铝相、催化剂酸性下降.

以多金属复合氧化物催化山梨醇脱水反应克服了单金属氧化物酸性物种溶出问题,热稳定性和机械强度较好、可以承受相对苛刻的反应条件,通过简单的过滤或离心方式即可从反应体系分离、实现循环利用.但是,掺杂或浸渍的活性物种分布不均匀或过量会导致酸位点分散度或含量下降,催化剂的强酸性还会导致副反应发生、降低产物选择性、生成腐黑质等.因此,在制备多金属复合氧化物催化剂时需严格控制活性物种添加量、优化制备条件以调节酸位点性质和分布,进一步提高催化活性.

2.3 杂多酸盐催化剂

在复合金属氧化物中,如果金属 A 电负性小而金属 B 的电负性大,则 B 会与氧离子强配位形成含氧酸根 MO_4 ,A 原子的阳离子会与之组成离子型晶体,形成有空腔的同多酸复合氧化物,如图 7 所示^[32].其中,Mo、W、V 是最常见的形成含氧酸离子 MO_4 的金属原子.同多酸阴离子空腔中还能放入由杂原子组成的配位多面体,形成杂多酸阴离子.常见的配位多面体是一个含杂离子 P^{5+} 、 As^{5+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 等的四面体,得到通式为 $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(\delta-n)-}$ ($\text{M} = \text{W}$ 或 Mo) 的杂多酸阴离子,结构如图 8 所示^[32].以杂原子 MO_4 四面体为基础,在周围分布有 4 个结构单元.每个结构单元由 3 个共边的八面体 (M_3O_{13})

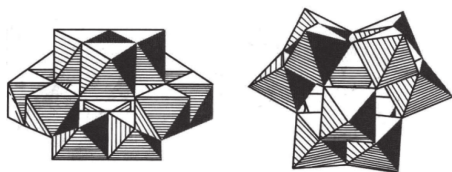


图 7 共顶点连接的十二同多钨酸阴离子的结构^[32]

Figure 7 The structure of 12-isopolytungstic acid anions with a common vertex connection^[32]

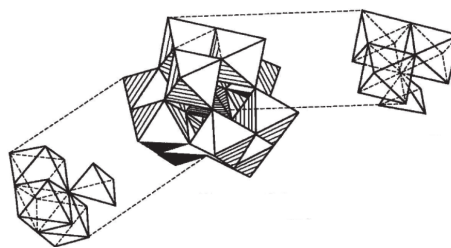


图 8 杂多酸阴离子的结构特征^[32]

Figure 8 Structural characteristics of heteropolyacid anions^[32]

构成,每个八面体结构单元都与 MO_4 共用一个顶点氧原子,从而形成杂多酸阴离子.

杂多酸盐和负载型杂多酸盐作为非均相催化剂使用时,存在若干类型的酸性活性位点,例如:①杂多酸盐中的质子活性位,如 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 中的 H^+ ;②酸性盐中的质子活性位,如 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 中的 H^+ ;③杂多酸盐中的 Lewis 酸活性位,如 $\text{La}^{\text{III}}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中的金属位点;④多酸阴离子部分水解产生的质子,如 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-} + [\text{WO}_3] + 4\text{H}^+$;⑤配位水解电离或盐还原产生的质子活性位^[45].

杂多酸催化剂初级结构(杂多阴离子结构)的中心原子愈大则稳定性愈高,而通过弱的氢键把水分子与杂多阴离子相连形成的次级结构则热稳定性不高、加热即可失去结晶水,较高温度(200-500 °C)下还会发生分解、得到杂多阴离子结构^[45].具有大的离子半径的金属离子(NH_4^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 等)与 H^+ 交换,可以抑制杂多酸盐的溶解、提高稳定性.大连理工大学梁长海课题组采用 Ag^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 与 H^+ 进行离子交换制备了一系列不溶性杂多酸盐 $\text{A}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{A}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{A}_3\text{H}_{4-3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{A}_3\text{H}_{4-3}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$,并催化山梨醇脱水制备异山梨醇.离子交换将易溶于水的杂多酸转变为了不溶性杂多酸盐,温和反应条件下异山梨醇收率即可达到 75% 以上,催化剂经烘干后可循环使用 5 次以上^[46].以 AgNO_3 对 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 进行离子交换时, H^+ 被置换后生成的 $\text{Ag}_3\text{H}_2\text{PW}$ 催化剂强酸位点减少而弱酸和中等强度酸位点增多,并生成新的 Lewis 酸位点(Ag^+),山梨醇转化率超过 99%、异山梨醇选择性超过 83%^[47].此外,若将杂多酸负载于具有大比表面积和孔道结构的载体上,可以增大催化剂的比表面积、降低溶解性和提高热稳定性,实现均相杂多酸固相化. Sun 等^[48] 考察了不同氧化物,如 SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 和 CeO_2 负载 HPW 催化剂的山

梨醇脱水反应性能,发现载体负载后 HPW 酸的 Keggin 结构仍保留且活性位点高度分散. HPW/SiO₂ 催化剂的酸含量最高且活性位点不发生团聚,异山梨醇选择性达到 56%、超过其他载体.

杂多酸催化剂的结构具有多样性,通过改变中心原子、抗衡离子种类即可实现酸性质调控.独特的笼状结构使得催化反应既可以发生在表面也可以发生在整个催化剂内部、催化活性高.然而,纯杂多酸催化剂比表面积较小、活性位点数量有限,且易溶于极性溶剂的特性使其水热稳定性较差、难以重复回收使用.为了最大程度地利用杂多酸的强酸性,最有效的方式即制备负载型杂多酸催化剂,既可以增大比表面积、调控孔道结构,还可以提高杂多酸的分散度、暴露出更多的活性位点.

2.4 分子筛催化剂

在二组分化合物 (A_xB_yO_z) 中,根据 A 和 B 电负性大小,分为复合氧化物和含氧酸盐两大类.形成含氧酸根离子的元素有 B、C、Si、P、S、Cl、V、Cr、As、Mo、W 等,特别是 Si、P、Mo、W 等.其中,硅酸盐的基本单位是 SiO₄ 四面体, Si⁴⁺ 特别容易被 Al³⁺ 同形置换成硅铝酸盐,为了保持电中性还会引入 H⁺ (Brønsted 酸位点)^[31]. 硅铝酸盐包括长石 (含 Ca、Na 和 K)、方钠石 (含氯化物的钠铝硅酸盐) 和沸石 (分子筛) 等.沸石是三维结晶硅铝酸盐,由四面体结构单元通过氧连接形成含有分子尺寸的孔道和笼的三维网络 (骨架),反应或底物的扩散、吸附能够发生于孔道中并受酸性位点的影响^[45]. 在山梨醇脱水反应中,分子筛不仅可以作为活性组分还可以作为载体分散活性位点.

Jeong 等^[49] 使用含有不同孔道和酸强度的 MOR、MFI、MWW、FAU 和 BEA 分子筛催化山梨醇脱水反应,发现 BEA 分子筛具有十二元环三维孔道结构且酸强度适中,大的孔隙结构抑制副产物生成、异山梨醇收率达 41.2%. 调节 BEA 分子筛的 Si/Al 比可以调整孔道大小、酸性位点含量和表面亲疏水特性,高 Si/Al(75) 比下 BEA 分子筛具有三维大孔道结构、有利于山梨醇及其产物的扩散.高 Si 含量还可以提高分子筛表面疏水性,有利于反应生成的水分子的脱附、异山梨醇收率达 80%,反应过程如图 9 所示^[50-51].沸石表面的特定活性位点数量有限,若作为载体,利用其丰富的孔道结构和大比表面积可以稳定活性物种、提高分散度.Trivedi 等^[9] 以 HZSM-5、H β 和 HY 分子筛为载体负载硫酸酸化

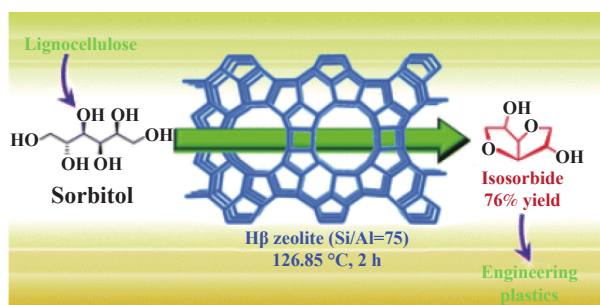


图 9 高 Si/Al 比的 H β 分子筛上山梨醇脱水反应^[50]

Figure 9 Dehydration reaction of sorbitol on H β zeolite with high Si/Al ratio^[50]

的氧化锆活性组分 (SZ),硫酸浓度及 SZ 负载量的增加显著提高 Brønsted 酸位点含量,在 SZ/H β 催化剂上山梨醇转化率为 98%、异山梨醇选择性达 82%.以 H β 负载硫酸化 SnO₂ 后,催化剂比表面积和酸含量显著增加.在 220 °C 和 3 h 反应条件下催化山梨醇脱水反应,异山梨醇选择性由 66% 增至 87%,且循环使用四次后山梨醇转化率不变、异山梨醇选择性略有下降^[52].

以分子筛为代表的金属氧化物催化剂是最具有工业化应用前景的非均相固体酸催化剂,其丰富的孔道结构消除了扩散限制,大比表面积有利于活性位点分散,既可以作为催化剂使用还可以作为载体稳定活性物种.然而,分子筛活性位点数量有限,微孔结构易导致生成腐黑质堵塞孔道、降低反应活性,高温水热条件下分子筛的框架结构易被破坏.因此,将分子筛应用于大规模工业化生产仍面临巨大的挑战.

2.5 金属氧化物催化剂性能对比

金属氧化物催化剂结构及组成各有不同,其催化性能 (转化率、选择性)、循环使用性能也有明显的差异,表 1 汇总了文献报道的部分金属氧化物催化剂在山梨醇脱水反应中的反应条件、催化活性及循环使用性能等.

由前文和表 1 可知,酸改性的金属氧化物和杂多酸 (盐) 催化剂催化活性高但水热稳定性差、活性组分易浸出,需将其固载化以提高稳定性和循环使用性能.金属硫酸盐、磷酸盐以及混合金属氧化物催化剂酸位点有限,通常需要在较高温度下使用来提高催化活性.以 H β 为代表的分子筛催化剂因其独特的孔道结构 (十二元环三维孔道结构) 可以消除扩散限制、抑制副产物生成,且催化剂热稳定性好、经简单氧化处理即可实现循环再生,具有广阔的研究和应用前景.山梨醇脱水反应在间歇釜式反

表 1 金属氧化物催化山梨醇脱水制备异山梨醇的催化性能及反应条件

Catalyst	Reaction conditions			Catalytic performance			Reactor	Recycle	Ref.
	$T^a/^\circ\text{C}$	t/h	Solvent	$X^b/\%$	$S^c/\%$	$Y^d/\%$			
2.0 M-SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅	150	3	—	100	—	84.1	Batch	5	[36]
0.8 P-Ta ₂ O ₅	225	6	Water	98.3	48.3	—	Fixed-bed	—	[33]
0.8 P/Nb ₂ O ₅ -400	225	5	Water	100	62.5	—	Fixed-bed	—	[39]
BP (BPO ₄)	250	8	Water	99.5	80.3	—	Batch	—	[15]
	200	8	—	100	52.6	—	Batch	—	
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂	150	1	—	100	—	73.3	Batch	5	[41]
MgO-SiO ₂ →Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ^e	120→175	2+3	Water		—	87.21	Batch	—	[42]
WO ₃ /ZrO ₂	200	3	—	> 99	—	74	Batch	—	[43]
MoO ₃ /ZrO ₂	210	4	—	> 99	—	67	Batch	—	[43]
Nb ₂ O ₅ /FeCl ₃ ^e	130→150	3	—	—	—	70	Batch	—	[44]
Ag ₁ H ₂ PW	140	1	—	> 99	83	—	Batch	3	[47]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	250	6	Water	95	56	—	Fixed-bed	—	[48]
BEA	200	5	Water	81.1	—	41.2	Batch	—	[49]
Hβ (75)	127	2	—	> 99	—	76	Batch	5	[50]
Hβ (50)	127	2	—	> 99	—	72	Batch	—	[50]
BEA (75)	200	24	Water	> 99	—	81	Batch	—	[51]
SZ/Hβ	220	3	—	98	82	—	Batch	—	[9]
STO/Hβ	220	3	—	100	87	—	Batch	—	[52]

a. Reaction temperature; b. Sorbitol conversion; c. Isosorbide selectivity; d. Isosorbide yield; e. Two-step reaction.

应器和连续流动管式反应器中均可以发生, 但管式反应器中异山梨醇的选择性低于釜式反应器, 与反应物分子与催化剂接触时间较短和高温下腐黑质生成有关. 相较于间歇釜式的批次处理工艺, 连续流动生产工艺可连续且稳定的生产目标产品、缩短从实验室到工业规模的过渡期限, 具有重要研究价值.

3 金属氧化物催化剂失活

催化剂失活是指原料转化率或产物选择性随着反应的进行而不断降低的过程, 本质上是催化剂的化学、物理或机械性质发生变化, 包括催化剂中毒、表面积炭、颗粒烧结、热分解等^[53]. 与传统化石原料相比, 生物质原料来源复杂、水/氧含量高、反应过程有水的参与或反应生成水. 因此, 绝大部分的生物质高值转化过程中都存在催化剂失活问题^[53]. 在山梨醇脱水反应过程中, 金属氧化物催化剂的失活可简单分为两类, 分别是催化剂积炭和活性组分流失.

催化剂积炭是指高活性的含碳物质 (如山梨醇、

脱水中间体或产物) 缩聚形成的重碳物质沉积在催化剂表面或内部, 使得催化剂表面活性位点被覆盖或发生孔道堵塞. 以磷酸盐、分子筛、酸化的金属氧化物为代表的催化剂在山梨醇脱水反应过程中易发生积炭失活, 原料、副产物或产物发生缩聚生成重碳物质沉积在催化剂表面的酸性位点、积聚在微孔结构或颗粒间隙中, 使得催化剂的活性随反应时间延长或循环次数增加而失活^[54-56]. Gu 等^[54]发现采用四价金属磷酸盐催化山梨醇脱水反应时, 随着反应时间延长 (22 h 内), 积炭物质的量不断增加且沉积在催化剂表面导致催化活性下降. 以 Hβ 分子筛作为催化剂, 在液相推流式反应器中评价山梨醇脱水反应性能时, 反应后催化剂的红外谱图在 2700~3100 cm⁻¹ 出现归属于积炭物质的振动峰, 表明反应过程中生成积炭物质^[55]. 以 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化山梨醇脱水反应后催化剂由白色变成浅褐色, 与反应生成的腐黑质在表面沉积有关^[56].

活性组分流失是指活性物质从催化剂转移到反

应体系中,造成活性物种减少的过程.在山梨醇脱水反应过程中,以杂多酸及其盐、酸化金属氧化物为代表的催化剂在水热条件下易发生结构坍塌或化学键的键合减弱,引起活性组分流失和催化活性下降.例如,以金属 Ag^+ 改性的 HPW 或 SiO_2 为载体负载 HPW 作为山梨醇脱水催化剂时,在水热反应环境或者催化剂分离(溶剂洗涤)过程中会发生杂多酸结构坍塌、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 离子浸出^[47-48].而以硫酸酸化的氧化锆或锡氧化物作为山梨醇脱水催化剂时,在严苛的反应条件或再生处理时,硫酸基团因与氧化物的键合减弱而被浸出,导致催化剂失活^[57-58].

4 金属氧化物调控策略

固体酸催化剂是山梨醇脱水制备异山梨醇的关键,其催化活性与酸类型、酸强度、酸含量、孔道结构、比表面积等密切相关,这些性质随着催化剂组成和结构的改变会发生相应的变化.因此,需要对催化剂进行调控与优化,以减少副反应的发生、提高目标产物收率.随着反应进行,催化剂还可能会因活性位点被覆盖或浸出而导致催化活性下降,找到合适的方法再生催化剂、实现循环使用是其迈向工业化应用的必经之路.此外,优化反应工艺条件不仅可以提高产物收率,更可以最大限度发挥催化剂的活性、降低能耗,是迈向“经济、绿色、可持续”的工业化生产的重要途径.

4.1 制备方法调控

催化剂的制备是通过一系列物理方法、化学方法、生物法甚至是机械的操作来实现,是一些基本单元操作及其组合,如溶解、沉淀、浸渍、熔融、离子交换、洗涤、干燥、混合、成型、焙烧等^[59].催化剂制备方法常以特色的操作单元来命名,金属氧化物催化剂的常用制备方法包括固相合成法(研磨法)、溶胶-凝胶法、沉淀法、水热(溶解热)法、化学气相沉积法、电解沉积法、热熔融法等,如图10所示^[60].催化剂制备方法对其物理性质、化学性质、机械强度具有重要影响,是调控催化剂性能的重要手段.

以硫酸酸化 TiO_2 制备为例, Lertna 等^[61]通过溶胶-凝胶法制得前体后调控焙烧温度(400~800 °C)制备了含不同相态(锐钛矿或金红石相)的 TiO_2 , 提高焙烧温度(> 500 °C)导致形成金红石相、降低比表面积、活性位点发生团聚. TiO_2 经 400 °C 焙烧和硫酸处理后的催化剂比表面积和孔容最大且酸位点含量适中,实现山梨醇全部转化、异山梨醇收率达

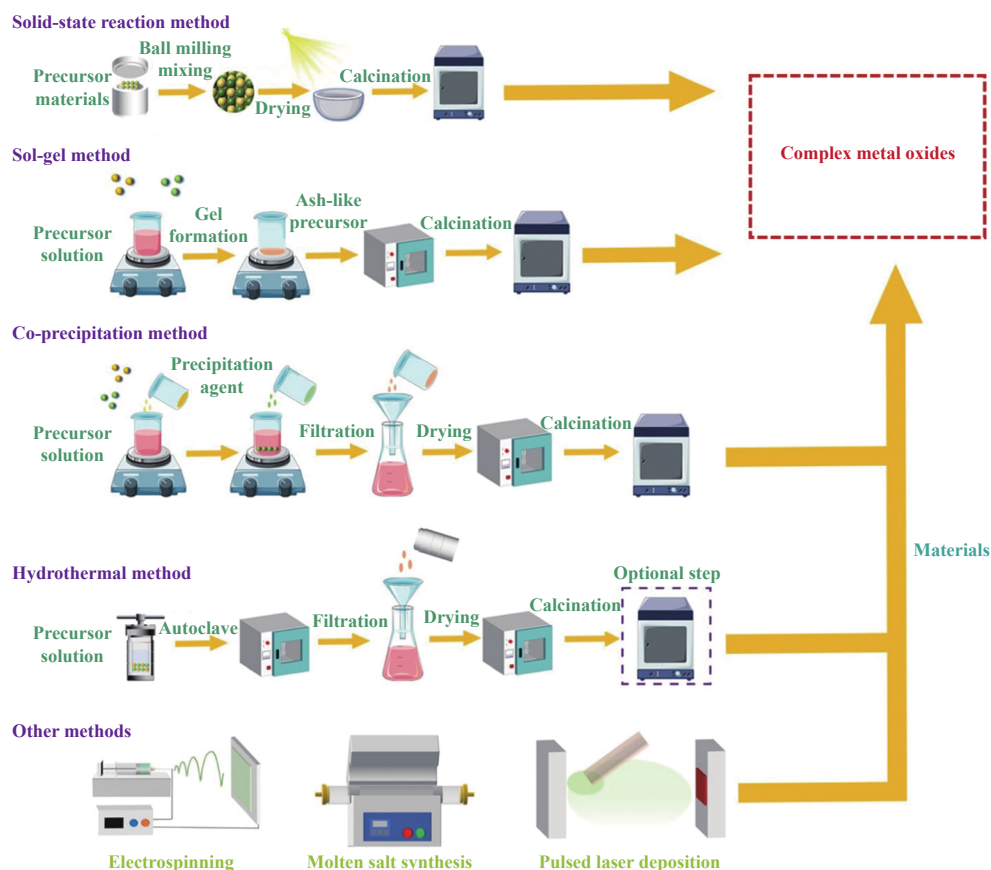
60.94%. Deng 等^[62]采用浸渍-焙烧法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 三种催化剂,发现催化剂的 B/L 酸比例与表面硫酸盐负载量显著相关. ZrO_2 与硫酸根基团的键合能力最强、使催化剂拥有强酸位点,催化活性和循环使用性能最佳.以 Sn(II)SO_4 热分解制备硫酸酸化的 SnO_2 , 焙烧温度为 350 °C 时开始发生 SnSO_4 向 SnO_2 的转变,硫酸盐发生分解并产生中等强度-强酸性活性位点,继续升高焙烧温度硫酸盐含量降低、催化剂酸性减弱^[58].

4.2 孔结构、比表面积和亲疏水调控

分子筛催化剂的催化性能与其规整的晶体结构、均匀的孔道结构和大的比表面积有关.在山梨醇脱水反应中,分子筛上的微孔结构易发生副反应生成积炭物质堵塞孔道、导致催化剂活性下降. Shi 等^[63]采用硅烷化模板剂法制备了多级孔 β 分子筛(Q- β),通过改变 Si/Al 比和硅烷化试剂处理调控分子筛的比表面积、次生孔隙率以及酸位点浓度.硅烷化试剂处理抑制分子筛颗粒高温焙烧团聚,而高温下有机硅烷分子的分解会留下孔隙,使得分子筛介孔(次生孔)增多而微孔减少、异山梨醇选择性显著提高.水是山梨醇脱水反应的副产物,会阻碍反应的正向进行和占据活性位点、抑制脱水反应^[64].在不同 Si/Al(5~150) 比的 ZSM-5、BEA、Y、MOR 和 USY 的分子筛催化剂上, BEA(Si/Al 为 75) 分子筛的三维大孔道结构促进反应物和产物扩散且较高的 Si 含量增加催化剂表面的疏水性,获得最高的异山梨醇收率(80%)^[51]. Hopper 等^[56]采用溶胶-凝胶法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂时,通过对 S/Zr 比(0.1~2.0)和焙烧温度(425~625 °C)的精细调控来改变催化剂的晶体形貌、比表面积和酸位点,进而影响山梨醇脱水反应动力学.随着 S/Zr 比增加,催化剂比表面积先增加后降低、与高浓度下颗粒团聚有关.总酸含量及 B/L 酸比值在 S/Zr 比为 0.5 且焙烧温度为 625 °C 时达到最佳,此时催化剂结晶度下降,山梨醇全部转化且异山梨醇收率达 76%.

4.3 催化剂再生

山梨醇脱水反应过程中,固体酸催化剂的失活虽然无可避免,但可以通过一些方法再生催化剂,使其恢复初始活性.对于因积炭而失活的催化剂,通常采用含氧气氛氧化或者有机溶剂洗涤以除掉积炭物质,实现催化剂活性再生.例如,具有多孔结构的磷酸锆和硫酸酸化的金属氧化物($\text{SO}_4^{2-}/\text{MO}_2$, M 为 Sn、Ti 和 Zr) 催化剂,在山梨醇脱水反应后形成的积炭

图10 金属氧化物催化剂制备方法^[60]Figure 10 Schematic of representative synthesis methods for complex metal oxide^[60]

物质经高温煅烧后即可除掉, 实现催化剂的循环利用^[56, 62, 65]. 而采用热乙醇洗涤反应后的磷酸锆催化剂或采用水、乙二醇二甲醚、水依次洗涤反应后的分子筛催化剂, 同样可以除掉积炭物质、恢复催化活性^[66-67]. 对于因活性组分浸出而失活的催化剂, 通过酸处理或增大活性组分负载量可以有效降低或避免对循环使用性能造成影响. 以 $\text{Ag}_5\text{H}_2\text{PW}$ 催化山梨醇脱水反应时, 初次反应液中检测到少量 (0.43%) 的 Ag^+ 、催化剂活性组分有少量浸出. 将反应后催化剂采用 65% HNO_3 处理, 催化剂活性恢复^[47]. 以 HPW/SiO_2 催化山梨醇脱水反应时, 虽然在第 3-5 次的循环使用过程中发生了 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 离子的浸出, 但较高的活性组分负载量 (30%) 抵消了少量浸出对催化活性的影响、循环使用性能不变^[48].

4.4 反应工艺优化

Rusu 等^[15] 研究发现, 高温条件下水分子可以自电离出 H^+ 使反应体系的 pH 值下降、活化山梨醇的羟基官能团, 但在不添加催化剂的条件下山梨醇转化率较低 (3.1%) 且基本不生成异山梨醇. 水分子是山梨醇脱水反应的副产物, 若不能及时将其从反

应体系分离会阻碍反应平衡正向移动、影响脱水反应速率和异山梨醇生成. 在山梨醇脱水反应过程中, 多通过减压 (真空) 操作连续除掉生成的水分子以推动平衡正向进行^[15-16]. Che 等^[68] 在山梨醇脱水反应体系中加入甲基异丁基酮作为缩酮化试剂、共溶剂和离去基团, 酮先与末端羟基反应生成含 1,3-二氧戊环的稳定中间体结构, 抑制了分子间亲核取代等副反应过程、促进第二步脱水反应, 异山梨醇选择性显著提高. 在含有水和 1,4-二氧六环的混合溶剂体系中, 通过微波辐射加热的方式实现了快速催化山梨醇脱水反应. 以 NaHSO_4 弱酸盐作为催化剂即可在 210 °C 和 1.5 h 反应条件下高选择性 (74%) 制备异山梨醇, 有效避免了溶剂分解和装置腐蚀^[69]. 传统的釜式反应器制备异山梨醇时受内部和外部扩散限制、异山梨醇选择性较低, 不能满足大规模生产需求; 而在以水或极性物质作为溶剂并辅以载气传质运输的连续流动反应体系中, 水作为物料分散和传输介质会阻碍反应进行且载气引入增加了气液传质阻力和流体动力学的复杂性, 产品分离和回收的成本大幅增加^[64]. Liu 等^[64] 设计了一套高温熔融

态山梨醇连续进料、离子交换树脂催化脱水、环己烷-水共沸蒸馏一体化反应体系, 避免了溶剂对物料的稀释和传质限制、能耗降低, 实现山梨醇全部转化的同时异山梨醇选择性高达 90.3%, 具有大规模应用的技术可行性和经济价值。

5 结论与展望

综合国内外山梨醇脱水反应催化剂研究进展, 开发高效、高选择性、高稳定性、价格低廉且可回收的非均相催化剂是发展趋势。以离子交换树脂和酸性聚合物为代表的非均相催化剂水热稳定性差、价格昂贵、催化性能不稳定, 限制了其大规模工业应用。金属氧化物(氧化物及其含氧酸盐)催化剂是工业催化中应用最广泛的一种, 具有多孔结构、热稳定性、低毒性和易回收的优点。表面存在多种结构缺陷(点、线、面、杂原子取代及氧空位)和丰富的酸碱位点, 使其对催化反应具有高结构敏感性。在山梨醇脱水反应中, 以酸改性氧化物、金属磷酸盐、杂多酸盐、分子筛为代表的金属氧化物催化剂展现出优异的脱水反应性能。通过对金属氧化物进行酸化、离子交换、固载以及硅烷化处理, 能显著提高金属氧化物的酸强度、酸含量、水热稳定性和次生孔隙率。通过改变催化剂制备方法, 调控孔道结构、比表面积和亲疏水性, 优化脱水反应工艺条件, 进一步提高了脱水反应速率和异山梨醇收率。在催化剂失活及再生、重复使用方面, 通过酸处理或高温氧化焙烧除掉表面积炭(腐黑质)即可实现活性位点的再生, 并将其重复应用于山梨醇脱水反应。

金属氧化物在山梨醇脱水反应中具有广阔的应用前景, 但在活性位点的精准调控、循环使用和面向工业化应用的稳定性方面仍面临挑战。为此, 需要从以下几个方面深入研究: ①结合催化剂表征、理论计算和实验结果, 深入解析催化剂构效关系, 合理设计并调控催化剂酸强度和表面性质(亲疏水性、多孔结构)、载体结构及性质, 以实现促进脱水反应进行的同时减少副反应发生, 提高异山梨醇收率; ②通过探究金属氧化物催化剂失活机理, 对其进行改性或催化剂再生处理、优化反应条件, 提高催化剂的稳定性和长周期使用性能; ③多学科交叉融合、开发反应工艺包、推动金属氧化物催化剂的工业化应用, 为生物基绿色化学品制造和固体酸催化剂的开发利用提供技术支撑。

参考文献:

- [1] 梁茵, 张震宇, 范昊安, 等. 我国生物质基化工产品的关键技术现状与展望[J]. *中国科学(化学)*, 2025, 55(1): 136-167. [Liang Y, Zhang Z Y, Fan H A, et al. Status and prospect of key technologies for biomass-based chemical products in China[J]. *Sci Sin Chim*, 2025, 55(1): 136-167.]
- [2] 张宏伟, 朱海波, 吴欣茹, 等. “双碳”目标下绿色清洁能源技术现状与发展趋势[J]. *石油科学通报*, 2023, 8(5): 555-576. [Zhang H W, Zhu H B, Wu X R, et al. Status quo and future trends of green and clean energy technology toward “dual carbon” goal[J]. *Petrol Sci Bull*, 2023, 8(5): 555-576.]
- [3] 邓洁, 袁静, 童琴, 等. 酸催化山梨醇脱水制异山梨醇的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(1): 25-34. [Deng J, Yuan J, Tong Q, et al. Research progress on acidic catalyzed dehydrative formation of isosorbide from sorbitol[J]. *Chin J Process Eng*, 2019, 19(1): 25-34.]
- [4] Werpy T, Petersen G. Top value added chemicals from biomass volume I-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas[M]. Washington: US Department of Energy, 2004. <https://docs.nrl.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>
- [5] Brandi F, Al-Naji M. Sustainable sorbitol dehydration to isosorbide using solid acid catalysts: Transition from batch reactor to continuous-flow system[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(5): e202102525.
- [6] Aricò F. Isosorbide as biobased platform chemical: Recent advances[J]. *Curr Opin Green Sustainable Chem*, 2020, 21: 82-88.
- [7] 周昊, 冯再兴, 贺黎明, 等. 山梨醇脱水合成异山梨醇的催化作用研究进展[J]. *分子催化(中英文)*, 2025, 39(4): 354-364. [Zhou H, Feng Z X, He L M, et al. Recent advances in synthesis of isosorbide via sorbitol catalytic dehydration[J]. *J Mol Catal (China)*, 2025, 39(4): 354-364.]
- [8] Gohil R M. Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing isosorbide[J]. *Polym Eng Sci*, 2009, 49(3): 544-553.
- [9] Trivedi J B, Rana P H. Catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide: Evaluating performance of sulfated zirconia and supported zeolite catalysts[J]. *Waste Biomass Valor*, 2025. <https://doi.org/10.1007/s12649-025-03330-z>.
- [10] 于雪. 典型催化剂与催化技术研究[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2019. [Yu X. Research on typical catalysts and catalytic technologies[M]. Beijing: China

- Water & Power Press, 2019.]
- [11] Catuzo G L, Possato L G, Sad M E, et al. Progress of the catalytic deactivation of H-ZSM-5 zeolite in glycerol dehydration[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(20): 4419-4430.
- [12] Cheng D C, Ma Z H, Liu Z Y, et al. Experiments and kinetic modeling of the sorbitol dehydration to isosorbide catalyzed by sulfuric acid under conditions of non-constant volume[J]. *Chin J Chem Eng*, 2024, 73: 281-289.
- [13] Wang S Y, Cheng A H, Liu F H, et al. Catalytic conversion network for lignocellulosic biomass valorization: A panoramic view[J]. *Ind Chem Mater*, 2023, 1(2): 188-206.
- [14] 张延平, 王明亮, 曾毅, 等. 山梨醇脱水制异山梨醇非均相酸催化剂的研究进展 [J]. *精细化工*, 2025, 42(8): 1728-1738. [Zhang Y P, Wang M L, Zeng Y, et al. Research progress on heterogeneous acid catalysts for dehydration of sorbitol to isosorbitol[J]. *Fine Chem*, 2025, 42(8): 1728-1738.]
- [15] Rusu O A, Hoelderich W F, Wyart H, et al. Metal phosphate catalyzed dehydration of sorbitol under hydrothermal conditions[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 176/177: 139-149.
- [16] Dabbawala A A, Mishra D K, Huber G W, et al. Role of acid sites and selectivity correlation in solvent free liquid phase dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 492: 252-261.
- [17] Dussenne C, Delaunay T, Wiatz V, et al. Synthesis of isosorbide: An overview of challenging reactions[J]. *Green Chem*, 2017, 19(22): 5332-5344.
- [18] 胡斌, 郭学文, 李洋, 等. 山梨醇快速热解特性与反应机理研究 [J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(12): 1821-1831. [Hu B, Guo X W, Li Y, et al. Reaction characteristics and mechanisms of sorbitol fast pyrolysis[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, 49(12): 1821-1831.]
- [19] Wang L, Liu X H, Wang Y Q, et al. Thermodynamics and reaction kinetics of the sorbitol dehydration to isosorbide using NbOPO₄ as the catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61(23): 7833-7841.
- [20] Lertna N, Nijpanich S, Neramittagapong A, et al. Kinetic study of the double dehydration of sorbitol into isosorbide over commercial sulfonic acid resin[J]. *Mol Catal*, 2025, 572: 114716.
- [21] Bock K, Pedersen C, Thøgersen H, et al. Acid catalyzed dehydration of alditols. Part I. D-glucitol and D-mannitol[J]. *Acta Chem Scand*, 1981, 35b: 441-449.
- [22] Barker R. Conversion of acyclic carbohydrates to tetrahydrofuran derivatives. Acid-catalyzed dehydration of hexitols[J]. *J Org Chem*, 1970, 35(2): 461-464.
- [23] Liu L, Ye X P. Nonthermal plasma induced fabrication of solid acid catalysts for glycerol dehydration to acrolein[J]. *Catalysts*, 2021, 11(3): 391.
- [24] Flèche G, Huchette M. Isosorbide preparation, properties and chemistry[J]. *Starch/Stärke*, 1986, 38(1): 26-30.
- [25] Li J R, Buijs W, Berger R J, et al. Sorbitol dehydration in a ZnCl₂ molten salt hydrate medium: Molecular modeling[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(1): 152-163.
- [26] Li J R, Spina A, Moulijn J A, et al. Sorbitol dehydration into isosorbide in a molten salt hydrate medium[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3(6): 1540-1546.
- [27] Deng J, Xu B H, Wang Y F, et al. Brønsted acidic ionic liquid-catalyzed dehydrative formation of isosorbide from sorbitol: Introduction of a continuous process[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, 7(10): 2065-2073.
- [28] Ginés-Molina M J, Moreno-Tost R, Santamaría-González J, et al. Dehydration of sorbitol to isosorbide over sulfonic acid resins under solvent-free conditions[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 537: 66-73.
- [29] 邢伟龙, 李麟, 吴美玲. 异山梨醇制备技术研究进展 [J]. *精细石油化工*, 2023, 40(6): 65-69. [Xing W L, Li L, Wu M L. Research progress of isosorbitol preparation technology[J]. *Speciality Petrochem*, 2023, 40(6): 65-69.]
- [30] Wang Y F, Xu B H, Du Y R, et al. Heterogeneous cyclization of sorbitol to isosorbide catalyzed by a novel basic porous polymer-supported ionic liquid[J]. *Mol Catal*, 2018, 457: 59-66.
- [31] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用 [M]. 黄敏明译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991. [Seiyama T. Metal oxides and their catalytic effects[M]. Huang M M, trans. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1991.]
- [32] 季生福, 张谦温, 赵彬侠. 催化剂基础及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. [Ji S F, Zhang Q W, Zhao B X. Foundation and application of catalysts[M]. Beijing: Chem Ind Press, 2011.]
- [33] Zhang X W, Yu D H, Zhao J B, et al. The effect of P/Ta ratio on sorbitol dehydration over modified tantalum oxide by phosphoric acid[J]. *Catal Commun*, 2014, 43: 29-33.
- [34] Chai S H, Wang H P, Liang Y, et al. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst[J]. *J Catal*, 2007, 250(2): 342-349.
- [35] Zhang X G, Rabee A I M, Isaacs M, et al. Sulfated

- zirconia catalysts for D-sorbitol cascade cyclodehydration to isosorbide: Impact of zirconia phase[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(11): 14704-14712.
- [36] Guo J X, Song Y J, Liu S S, et al. Sequential dehydration of sorbitol to isosorbide over acidified niobium oxides[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, 11(12): 4226-4234.
- [37] Omota F, Dimian A C, Blik A. Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2-kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts[J]. *Chem Eng Sci*, 2003, 58(14): 3175-3185.
- [38] Zhang Y, Chen T, Zhang G, et al. Mesoporous Al-promoted sulfated zirconia as an efficient heterogeneous catalyst to synthesize isosorbide from sorbitol[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 562: 258-266.
- [39] Tang Z C, Yu D H, Sun P, et al. Phosphoric acid modified Nb₂O₅: A selective and reusable catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(12): 3679-3683.
- [40] Morita Y, Furusato S, Takagaki A, et al. Intercalation-controlled cyclodehydration of sorbitol in water over layered-niobium-molybdate solid acid[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(3): 748-752.
- [41] 曹麒, 韩玉福, 董运洋, 等. 强酸性 SnO₂/SiO₂ 催化山梨醇脱水制异山梨醇 [J]. *石油化工*, 2023, 52(8): 1039-1046. [Cao Q, Han Y F, Dong Y Y, et al. Dehydration of sorbitol to isosorbide over highly acidic SnO₂/SiO₂ catalyst[J]. *Petrochem Technol*, 2023, 52(8): 1039-1046.]
- [42] 李慧君, 唐春晖, 刘志臣, 等. 一种固体酸催化山梨醇合成异山梨醇的方法: 中国, 109369666[P]. 2018-12-03. [Li H J, Tang C H, Liu Z C, et al. Method for synthesizing isosorbide by adopting solid acid to catalyze sorbitol: CN, 109369666[P]. 2018-12-03.]
- [43] 梁长海, 张玉莹, 杜中田, 等. 一种山梨醇脱水制备异山梨醇的方法: 中国, 108690039[P]. 2018-06-26. [Liang C H, Zhang Y Y, Du Z T, et al. Method for preparing isosorbitol by dehydration of sorbitol: CN, 108690039[P]. 2018-06-26.]
- [44] 贺黎明, 杜超, 谢伦嘉, 等. 一种催化剂以及制备方法和应用以及异山梨醇的反应精馏制备方法: 中国, 116621850[P]. 2022-02-10. [He L M, Du C, Xie L J, et al. The present invention relates to a catalyst, its preparation method and application, and a reaction rectification preparation method of isosorbide: CN, 116621850[P]. 2022-02-10.]
- [45] 陈涌英, 赵永祥, 王琴. 精细化学品催化合成技术 (上册): 绿色催化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014. [Chen S Y, Zhao Y X, Wang Q. Catalysis technologies for synthesis of fine chemicals: Green chemistry and catalysts technologies[M]. Beijing: Chem Ind Press, 2014.]
- [46] 梁长海, 张玉莹, 杜中田, 等. 一种山梨醇脱水制备异山梨醇的方法: 中国, 107573358[P]. 2017-09-11. [Liang C H, Zhang Y Y, Du Z T, et al. Method for preparing isosorbitol through sorbitol dehydration: CN, 107573358[P]. 2017-09-11.]
- [47] Zhang Y Y, Li C, Du Z T, et al. Dehydration of sorbitol into isosorbide over silver-exchanged phosphotungstic acid catalysts[J]. *Mol Catal*, 2018, 458: 19-24.
- [48] Sun P, Yu D H, Hu Y, et al. H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ for sorbitol dehydration to isosorbide: High efficient and reusable solid acid catalyst[J]. *Korean J Chem Eng*, 2011, 28(1): 99-105.
- [49] Jeong S, Jeon K J, Park Y K, et al. Catalytic properties of microporous zeolite catalysts in synthesis of isosorbide from sorbitol by dehydration[J]. *Catalysts*, 2020, 10(2): 148.
- [50] Kobayashi H, Yokoyama H, Feng B, et al. Dehydration of sorbitol to isosorbide over H-beta zeolites with high Si/Al ratios[J]. *Green Chem*, 2015, 17(5): 2732-2735.
- [51] Otomo R, Yokoi T, Tatsumi T. Synthesis of isosorbide from sorbitol in water over high-silica aluminosilicate zeolites[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 505: 28-35.
- [52] Trivedi J B, Rana P H. Selective double dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated SnO₂ and sulfated SnO₂/Hβ as heterogeneous catalyst[J]. *Res Chem Intermed*, 2025, 51(4): 1935-1949.
- [53] 翁榆芳, 吕源财, 刘以凡, 等. 生物质原料特性引起的非均相催化剂失活及缓解方法研究进展 [J]. *福建师范大学学报 (自然科学版)*, 2023, 39(5): 50-68. [Weng Y F, Lü Y C, Liu Y F, et al. Research progress on heterogeneous catalyst deactivation caused by biomass feedstock characteristics and mitigation methods[J]. *J Fujian Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2023, 39(5): 50-68.]
- [54] Gu M Y, Yu D H, Zhang H M, et al. Metal (IV) phosphates as solid catalysts for selective dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Catal Lett*, 2009, 133(1/2): 214-220.
- [55] Caiti M, Tarantino G, Hammond C. Developing a continuous process for isosorbide production from renewable sources[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(24): 6393-6400.
- [56] Hopper J T, Ma R N, Rawlings J B, et al. Markedly improved catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide by sol-gel sulfated zirconia: A quantitative structure-reactivity study[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(15):

- 10137-10152.
- [57] Khan N A, Mishra D K, Ahmed I, et al. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated zirconia as a solid acid catalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 452: 34-38.
- [58] Dabbawala A A, Mishra D K, Hwang J S. Sulfated tin oxide as an efficient solid acid catalyst for liquid phase selective dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Catal Commun*, 2013, 42: 1-5.
- [59] 陈涌英, 王琴. 固体催化剂制备原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012. [Chen S Y, Wang Q. Scientific fundamentals and technologies for preparation of solid catalysts[M]. Beijing: Chem Ind Press, 2012.]
- [60] Zhu Y L, Tang Z, Yuan L J, et al. Beyond conventional structures: Emerging complex metal oxides for efficient oxygen and hydrogen electrocatalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2025, 54(2): 1027-1092.
- [61] Lertna N, Srisamut P, Supapan N, et al. Synthesis of sulfated titanium dioxide catalyst for sorbitol dehydration to isosorbide[J]. *Mater Today Proc*, 2023, 75: 91-98.
- [62] Deng Q B, Zhang Y, Huang Z L, et al. A comparative study of the activity and stability of $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$) for dehydration of sorbitol and glucose[J]. *Res Chem Intermed*, 2022, 48(11): 4693-4709.
- [63] Shi Y L, Yang J H, Guo J, et al. Preparation of isosorbide by dehydration of sorbitol on hierarchical Beta zeolites under solvent-free conditions[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2024, 368: 113009.
- [64] Liu C, Miao X L, Zhou D H, et al. High selectivity continuous production of isosorbide from sorbitol via reactive distillation[J]. *Chem Eng Res Des*, 2026, 227: 568-582.
- [65] Cao D, Yu B, Zhang S Y, et al. Isosorbide production from sorbitol over porous zirconium phosphate catalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 528: 59-66.
- [66] Ni W X, Li D F, Zhao X G, et al. Catalytic dehydration of sorbitol and fructose by acid-modified zirconium phosphate[J]. *Catal Today*, 2019, 319: 66-75.
- [67] Shi J, Shan Y H, Tian Y, et al. Hydrophilic sulfonic acid-functionalized micro-bead silica for dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(16): 13514-13521.
- [68] Che P H, Lu F, Si X Q, et al. A strategy of ketalization for the catalytic selective dehydration of biomass-based polyols over H-beta zeolite[J]. *Green Chem*, 2018, 20(3): 634-640.
- [69] Robinson J M, Wadle A M, Reno M D, et al. Solvent- and microwave-assisted dehydrations of polyols to anhydro and dianhydro polyols[J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(10): 6529-6535.

Research Progress on Metal Oxide Catalysts for Dehydration of Sorbitol to Isosorbitol

Liu Shan, Liu Xi, Hu Xiaona, He Mingfeng, Yi Zhuo*

(SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract: Isosorbide is an important bio-based green chemical with a backbone containing two tetrahydrofuran rings in a V-shape, which can be added to polymers to enhance mechanical strength and high-temperature performance. As a chemical intermediate, isosorbide is commonly used in food additives, solvents for cosmetics, and as a reactant in medicine. The acid catalysts are the key to the dehydration of sorbitol to isosorbide, and therefore, developing efficient, high-stability, and reusable heterogeneous catalysts has attracted more attention recently. The research summarizes the progress on metal oxide catalysts for the dehydration of sorbitol to isosorbitol, including the catalytic reaction mechanism, classification, and application of metal oxides, catalyst deactivation, regulatory strategies, and future development. It provides theoretical guidance and technical support for the theoretical design and process optimization of high-performance solid acid catalysts.

Key words: sorbitol; dehydration; isosorbitol; metal oxide catalysts