

甘油催化氢解制备二元醇的研究进展

岳桂淑¹, 吴红军¹, 王宝辉¹, 董晶², 李超³, 田春雨²

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江大庆163318; 2. 大庆油田有限责任公司, 黑龙江大庆163453; 3. 中国石油大港石化公司, 天津300280)

摘要:对近年来利用甘油为原料催化氢解合成二元醇的进展进行了综述,介绍了甘油催化氢解的机理和甘油催化氢解制备二元醇的生产工艺,着重介绍了甘油催化氢解制备二元醇催化剂的研究进展,最后为甘油催化氢解的研究方向提供了一些建议。

关键词:甘油;催化氢解;1,2-丙二醇;1,3-丙二醇;乙二醇;催化剂

中图分类号:0643.32;TQ203.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)12-0016-05

Study on catalytic hydrogenolysis of glycerol to diols

YUE Gui-shu¹, WU Hong-jun¹, WANG Bao-hui¹, DONG Jing², LI Chao³, TIAN Chun-yu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. Daqing Oilfield Co., Ltd., Daqing 163453, China; 3. PetroChina Dagang Petrochemical Company, Tianjin 300280, China)

Abstract: Recent advances in catalytic hydrogenolysis of glycerol to diols are reviewed. The reaction mechanism and the production technology of catalytic hydrogenolysis of glycerol to diols are introduced. The progress of catalysts used in catalytic hydrogenolysis of glycerol to diols is emphasized. Finally, some suggestions are provided for the research direction of catalytic hydrogenolysis of glycerol to diols.

Key words: glycerol; catalytic hydrogenolysis; 1,2-propanediol; 1,3-propanediol; ethylene glycol; catalyst

丙二醇(1,2-丙二醇和1,3-丙二醇)和乙二醇是化学工业中非常重要的化学中间体和最终产品,市场需求量一直呈上升趋势。有关数据表明,目前我国二元醇的表观消费量在10万t/a左右,而国内产量在6万t/a左右,约有4万t的市场缺口。近年来,随着生物柴油产业的发展,副产甘油大量过剩,价格大幅度降低,因此,以廉价易得且具有再生性的甘油为起始原料来生产二元醇,不仅解决了二元醇的需求和下游产业的发展问题,同时还提高了生物柴油产业的经济性,促进了生物柴油产业的发展,具有很好的发展潜力和竞争力。

1 甘油催化氢解制备二元醇的机理

目前,关于甘油氢解制丙二醇有2种机理被广泛接受。在酸性和中性条件下^[1-4],一般认为按图1所示的机理进行,由催化剂的酸性位和金属

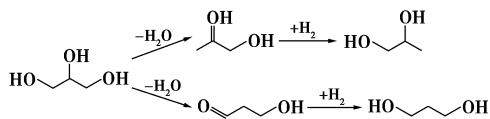


图1 酸性或中性条件下甘油催化氢解机理

活性位协同催化甘油氢解。甘油首先在催化剂的酸性位上脱水生成中间产物丙酮醇或3-羟基丙醛,中间产物再进一步加氢生成1,2-丙二醇或1,3-丙二醇。

在碱性体系中^[5-12],一般认为是金属活性位催化甘油氢解,按照图2所示的机理进行。首先,甘油分子吸附于催化剂表面可逆脱氢生成甘油醛或二羟基丙酮,之后,甘油醛/二羟基丙酮从催化剂表面脱附,在碱性环境中进一步发生C—O键断裂,脱水生成丙酮醛,丙酮醛接着在催化剂作用下加氢生成丙二醇。按照该机理的解释,催化剂在整个反应过程中具有加氢和脱氢双重功能。

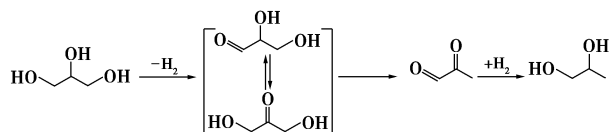


图2 碱性条件下甘油催化氢解机理

对于乙二醇主要是发生C—C键断裂而生成,其机理如图3所示。甘油首先在催化剂作用下脱氢生成甘油醛,甘油醛进一步发生Retro-aldol反应,断裂C—C键生成甲醛和2-羟基乙醛,2-羟基乙醛

收稿日期:2010-08-25

作者简介:岳桂淑(1986-),女,硕士生,yueguishu8608@163.com;王宝辉(1960-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为新能源化学与材料、环境化工与绿色化学等,通讯联系人,wangbaohui60@163.com。

接着加氢生成乙二醇。

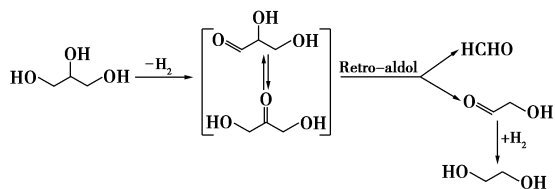


图3 甘油催化氢解制备乙二醇机理

此外,对于甘油氢解机理还有一种比较笼统的解释^[2],甘油首先与金属催化剂生成螯合物中间体,然后氢解生成相应的二元醇,如图4所示,M为金属催化剂。

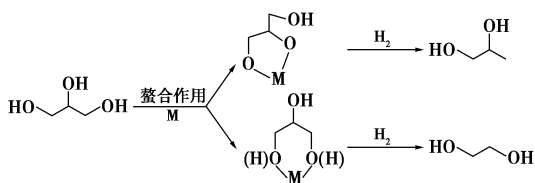


图4 甘油氢解的螯合机理

2 甘油催化氢解制备二元醇的工艺

2.1 甘油催化氢解制备1,2-丙二醇的工艺

Suppes 小组^[13-14]研究开发了甘油液相加氢制1,2-丙二醇的工艺,该工艺采用反应-分离两步法,获得了较高的收率。首先在常压和温度依次为220、240℃条件下,分别反应1.5 h和3.0 h,甘油分子内脱水生成丙酮醇,然后丙酮醇在1.4 MPa、190℃下反应12 h,得到1,2-丙二醇。

戴维工程技术公司(DPT)^[15]开发了甘油气相催化氢解制取1,2-丙二醇的新工艺。该工艺采用固定床铜基非均相催化剂,在氢压2.0 MPa、反应温度200℃、停留时间0.97 s、氢油比461和液时空速0.287 h⁻¹的条件下反应,甘油转化率高达100%,1,2-丙二醇的选择性达到93.28%。

2.2 甘油催化氢解制备1,3-丙二醇的工艺

Shell 公司^[16]于2000年开发了一种利用均相体系催化甘油氢解合成1,3-丙二醇的工艺。该法以含铂系金属(如Pd或Pt)的配合物为催化剂,甲磺酸或三氟甲磺酸为添加物,在水或环丁砜作溶剂的条件下,甘油氢解生成1,3-丙二醇,其选择性可达30.8%,但同时会产生有毒的丙烯醛。

2007年,蒋剑春等^[17]开发一种两步法将甘油高效转化为1,3-丙二醇的方法。其过程为:甘油首先与双氧水在373 K下反应2 h获得丙酮醇,之后丙酮醇在393 K、10 MPa下,在催化剂Cr₁W_{0.25}Cu_{0.25}O_x作

用下催化加氢反应4~6 h,获得最终产物1,3-丙二醇,收率在84%左右。

以甘油为底物,通过其他方法生产1,3-丙二醇也有报道。Wang等^[18]利用*p*-甲苯磺酸作为保护基团,实现了甘油氢解制取1,3-丙二醇的过程,如图5所示。但因反应物磺酰氯是一种产量小、价格高的化学品,限制了该法的工业应用。Haas等^[19]开发了一种由甘油经三步反应同时生成1,3-丙二醇和1,2-丙二醇的工艺。第一步是将甘油脱氢生成丙烯醛,第二、三步分别是丙烯醛的水合和氢化反应。但因丙烯醛的收率不高,而无法进行工业生产。

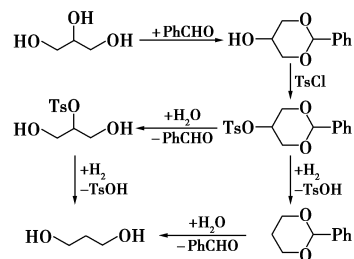


图5 利用保护基团转化甘油为1,3-丙二醇

2.3 甘油催化氢解制备乙二醇的工艺

DuPont 公司^[20]早在1982年就公开了一种通过氢解多元醇生产乙二醇的方法。即在Pt或Pd等催化剂存在下,加入无机碱作助剂,甘油可在高温下氢解生成乙二醇,但无机碱的加入量比较大。之后,该公司又申请了一专利^[21],在温度548 K,氢气压力27.6 MPa的条件下,以Ni/SiO₂或Ni/Al₂O₃为催化剂,加入适量强碱作助剂,催化甘油氢解制乙二醇,但乙二醇的选择性只有15%,并且工艺条件较为苛刻,至今仍未工业化。

戴维过程技术公司采用新的催化剂体系,成功开发以生物柴油的副产物甘油为原料生产乙二醇的工艺。该催化剂为均相氢解催化剂,基于贵金属盐和有机膦配合基。反应在均一的液相下进行,转化率高达90%。

3 甘油氢解制备二元醇催化剂的研究进展

3.1 甘油氢解制备1,2-丙二醇催化剂的研究

3.1.1 贵金属型催化剂

用于甘油氢解反应的贵金属主要有Pt、Pd、Rh、Ru等,其中Pt、Pd、Rh等催化剂反应条件苛刻^[2,22-24],与之相比Ru催化剂的催化活性相对较高,且反应条件相对温和,对其研究得也较充分。

2001年,Schlaf等^[8]将一种磺化的Ru基配合物应用于甘油均相氢解制1,2-丙二醇的反应,

发现 Ru 与贵金属相比具有较高的氢解活性,且反应条件相对温和,加氢时间较短。不足的是 Ru 对 C—C 和 C—O 均有较高的活性,选择性较差。

2005 年, Kusunoki 小组^[4]研究发现,在温和的条件下,向 Ru/C 催化剂中加入酸性阳离子交换树脂 Amberlyst-15,对甘油氢解制 1,2-丙二醇反应有明显的促进作用。但 Amberlyst-15 磺化有机官能团的热稳定性较差,413 K 时即发生分解。之后,该小组又自制研发了 Amberlyst-70 提高了树脂的热稳定性,得到了 48.8% 的转化率和 70.2% 的 1,2-丙二醇选择性。2008 年, Kozhevnikov 等^[25]采用了热稳定性更高的 CsPW 固体酸,制备了 Ru-CsPW 双功能催化剂,在甘油氢解反应中取得了较好的效果。但反应的催化剂用量较大,且容易失活。同年, Balaraju 等^[26]发现 Nb₂O₅ 和 TPA 固体酸也对 Ru/C 有较大的促进效果,并发现固体酸的酸位和金属活性位之间有一定的协同作用。

除采用酸性添加剂外,碱也能提高 Ru 基催化剂的活性和 1,2-丙二醇的选择性。Maris 等^[27]研究发现以 Ru/C 为催化剂,在碱性环境中,甘油分子首先在催化剂作用下脱氢生成甘油醛,然后甘油醛再发生 C—C 或 C—O 断裂,生成相应的二元醇。而在此碱性中,OH⁻ 易于进攻甘油醛仲碳氢,促进甘油醛脱去伯羟基生成 2-羟基丙烯醛,然后加氢生成 1,2-丙二醇。所以 1,2-丙二醇的选择性明显提高。但碱的类型和用量对反应的促进效果不同。Feng 等^[28]以 Ru/TiO₂ 为催化剂,当向甘油溶液中添加 LiOH、NaOH、LiCO₃ 或 NaCO₃ 后,甘油转化率以及 1,2-丙二醇选择性均有显著提高,其中, LiOH 对反应的促进效果最好,甘油的转化率达到 89.6%, 1,2-丙二醇的选择性为 86.8%。不同类型碱促进效果不同可能源于碱金属离子的差异,是否与碱金属离子的尺寸有关,还有待进一步研究。

2008 年,贺德华小组^[29]研究发现, Re₂(CO)₁₀ 的加入,能有效提高钨基催化剂的活性,增大甘油的转化率和 1,2-丙二醇的选择性,同时降低甲醇、乙醇等降解产物的选择性。近期,该小组还发现^[30],催化剂前躯体的预处理条件对催化剂活性有很大影响,相对缓和的预还原温度能得到较高的催化活性。

3.1.2 Ni 基催化剂

早在 1931 年, Lautenschalge 等^[31]就将 Raney Ni 用于甘油氢解反应中,但反应需在高温下进行,主要产物为甲烷。1988 年, Moniassie 等^[32]也证实 Ni 对 C—C 和 C—O 断裂均有较高活性,选择性较差。

2005 年, Werpy 等^[33]将 Re 作为促进剂加入到 Ni 基催化剂中,用于甘油氢解反应。研究表明, Re 作为催化剂表面的受氧体,能帮助甘油更有效地吸附在 Ni 催化剂的活性中心附近,提高甘油的转化率。同年, Perosa 小组^[34]在更加温和的条件下,采用 Raney Ni 催化剂,不加任何溶剂和助剂的情况下反应 44 h,使反应的转化率达到 97%, 1,2-丙二醇的选择性达到 70%。同时还发现,加入适量的磷盐能提高 1,2-丙二醇的选择性,但甘油的转化率降低,且不利于产物的分离和提纯。

近期, Yu 等^[35]研究发现,以碳高温还原法制备 Ni/AC 催化剂,并用 KBH₄ 溶液处理,能增加载体上的 OSGs,从而增加催化剂的酸度以及 Ni 的分散性,得到了 63.2% 的甘油转化率以及 77.4% 的 1,2-丙二醇的选择性。

3.1.3 Cu 基催化剂

1931 年, Otto^[36]利用 Cu-Cr 催化剂在 483 K 下氢解 1.5% 甘油, 1,2-PDO 的产率达到 70%, 而采用 Co-Cr 催化剂在相同条件下 1,2-PDO 的产率为 50%。随后, Connor 等^[37]也报道了采用 Cu-Cr 催化剂在 523 K、20 MPa 氢气压力反应条件下催化甘油氢解, 1,2-PDO 的产率达 85%。

1988 年, Montassier 小组^[32]对甘油氢解制二元醇反应的催化剂进行了筛选。研究表明,在 533 K 和 30 MPa H₂ 条件下,采用 RaneyNi、Ru、Rh 和 Ir 催化剂时,甘油氢解的主要产物是甲烷;而采用 Raney Cu 时,主产物为 1,2-PDO。随后,他们还考察了 Raney Cu、Cu/C、以及 Cu-Pt、Cu-Ru 等双金属催化剂^[8,13]在多元醇氢解反应中的活性,推测了 Cu 基催化剂催化甘油氢解制二元醇的反应机理。1993 年, Casale 等^[22]公开了利用 Cu-Zn 双金属催化剂催化甘油氢解制 1,2-PDO 的技术。甘油的转化率最高可达 99.9%, 1,2-PDO 的选择性大于 80%。但由于反应温度过高,压力较大,至今仍未见该技术产业化的报道。1994 年, Fleckenstein 等^[38]利用含 Cu、Cr 及少量 Ba、Si、Mn、Ce 等多组分负载催化剂,催化甘油氢解,几乎只生成 1,2-PDO,但催化剂制备较为复杂。1997 年, BASF 公司^[39]利用一种含 Co、Cu、Mn 和 Mo 的多组分催化剂,在 523 K、25 MPa 以及无机酸和/或杂多酸存在的条件下,将纯甘油选择性地催化氢解为 1,2-PDO,甘油转化率接近 100%, 1,2-PDO 的选择性在 95% 以上。

2005 年, Dasari 等^[3]将商品化的 Cu-Cr 催化剂用于甘油氢解,在较为温和的条件下(473 K、

1.4 MPa),得到了54.8%的甘油转化率和85.0%的1,2-PDO选择性。并与Ru/C、Ru/Al₂O₃、Pd/C、Pt/C、Raney Ni、Raney Cu、Cu、Ni/C和Ni/SiO₂-Al₂O₃等催化剂相比,得出Cu-Cr催化剂的活性最好。

由于Cr具有一定的环境危害性,近几年人们开始探索高效环保的铜基催化剂。Wang等^[40]用共沉淀法制备的Cu-ZnO催化剂氢解甘油制1,2-PDO,在473 K和4.2 MPa氢气压力下,得到了22.5%的甘油转化率和83.6%的1,2-PDO的选择性。Balaramaju等^[41]也报道了Cu-ZnO催化剂在甘油氢解反应中的应用。他们发现,Cu/Zn原子比为1:1时催化剂活性最好,在473 K和2.0 MPa氢气压力下,甘油转化率达到37%,1,2-PDO选择性则高达92.0%。近期,Guo等^[42]在不同载体上研究Cu对甘油氢解的效果,发现以 γ -Al₂O₃为载体,Cu负载量为2.7 mmol/g时,催化剂活性最好,优于Cu-Cr催化剂。

3.2 甘油氢解制备1,3-丙二醇催化剂的研究

2004年,Chaminand等^[2]在研究甘油催化氢解的实验中,发现以Rh/C为催化剂、环丁砜为溶剂时,加入钨酸可提高1,3-丙二醇的选择性。同时还发现Fe²⁺和Cu²⁺等离子的存在也有利于提高1,3-丙二醇的选择性,但会降低反应活性。Kusunoki等^[1,4]在研究金属-酸双功能催化体系催化甘油氢解时也发现,在Rh/C催化体系中加入适量钨酸可显著提高1,3-丙二醇的选择性,但甘油转化率很低。

2008年,Kurosaka等^[43]报道,通过不同制备方法将金属Pt负载在不同载体上催化甘油氢解,发现Pt/WO₃/ZrO₂在443 K、8.0 MPa条件下催化氢解甘油反应18 h可以获得1,3-丙二醇最高收率24.2%左右。2009年,Gong等^[44]在Pt/WO₃/ZrO₂催化剂上,考察了溶剂对甘油氢解反应的影响。研究表明,甲醇、水等质子溶剂的加入对1,3-丙二醇的生成有明显的促进作用。

近期,Nakagawa等^[45]将Ir-ReO_x/SiO₂催化剂用于甘油氢解制1,3-丙二醇的反应,在393 K、8 MPa的反应条件下,取得了较好的效果,得到了80%的甘油转化率和38%的1,3-丙二醇收率。而在以前的报道中,1,3-丙二醇收率最大也只达到26.8%。

3.3 甘油氢解制备乙二醇催化剂的研究

甘油氢解生成乙二醇主要是发生C—C键断裂,在金属催化剂中,Ru或Ni具有较强的加氢活性,在甘油氢解过程中相对容易断裂C—C键而导

致乙二醇的生成。

Montassier等^[7]考察对比了硫对Ru催化甘油氢解反应的影响,结果表明,经硫化后的Ru催化剂会降低乙二醇的选择性,提高1,2-丙二醇的选择性。Casale等^[22]进一步验证了Montassier的研究结果。即当硫/钨比保持在较低水平时有利于乙二醇的生成。

Werpy等^[46]对多种多元醇的氢解反应进行了比较全面的对比研究。他们采用Ni、Re/C催化剂在不同条件下对甘油进行氢解,乙二醇一般是以副产物的形式同1,2-丙二醇一起生成,选择性最高为19.5%。

2005年,Lahr等^[5]研究发现,乙二醇与1,2-丙二醇发生降解反应的表现活化能分别为62 kJ/mol和45 kJ/mol。因此,丙二醇比乙二醇更容易发生降解。另外,当反应体系的pH较小时,有利于乙二醇的生成。因此,可通过改变反应条件来控制乙二醇的生成。

4 结语

近年来,对甘油催化氢解的探索和研究已取得较大进展,尤其是利用甘油催化氢解合成1,2-丙二醇。目前,美国已经利用Cu/Cr催化剂催化氢解甘油生产1,2-丙二醇实现了工业化。虽然Cu/Cr催化剂效果好,但Cr对环境有污染,因此,探索新的无污染的铜系催化剂应作为今后的一个研究重点。

相比而言,通过甘油催化氢解合成1,3-丙二醇和乙二醇的研究还有待进一步深入。对比已报道的用于甘油氢解的各种催化体系,均相体系有利于1,3-丙二醇的生成,含Ru的多相催化体系有利于乙二醇的生成。因此,要实现甘油催化氢解的工业化生产,进一步探索甘油催化氢解的机理,开发新型的高效催化剂,探索助剂效应,改进催化剂体系,应作为今后研究工作的又一个重点。

参考文献

- [1] Miyazawa T, Kusunoki Y, Kunimori K, *et al.* Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism [J]. *J Catal*, 2006, 240: 213 - 221.
- [2] Chaminand J, Djakovitch L, Pinel C, *et al.* Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts [J]. *Green Chem*, 2004, 6: 359 - 361.
- [3] Dasari M A, Kiatsimkul P P, Suppes G J, *et al.* Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol [J]. *APPL Catal A: Gen*, 2005, 281: 225 - 231.

- [4] Kusunoki Y, Miyazawa T, Kunimori K, *et al.* Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions [J]. *Catal Commun*, 2005, 6: 645 – 649.
- [5] Lahr D G, Shanks B H. Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols [J]. *J Catal*, 2006, 232: 386 – 394.
- [6] Wang K, Hawley M C, Deaths S J. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol via selective dehydroxylation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 2913 – 2923.
- [7] Montassier C, Menezo J C, Hoang L C, *et al.* Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur modified ruthenium [J]. *J Mol Catal*, 1991, 70: 99 – 110.
- [8] Schlaf M, Ghosh P, Bullock R M, *et al.* Metal-catalyzed selective deoxygenation of diols to alcohols [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 3887 – 3890.
- [9] Wang K Y, Hawley M C, Furney T D. Mechanism study of sugar and sugar alcohol hydrogenolysis using 1,3-diol model compounds [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34: 3766 – 3770.
- [10] Kuo Y J, Tatarchuk B J. Hydrogenation and hydrodesulfurization over sulfided ruthenium catalysts: I. Catalysts containing partial monolayers of adsorbed sulfur [J]. *J Catal*, 1988, 112: 229 – 249.
- [11] Kuo Y J, Cocco R A, Tatarchuk B J. Hydrogenation and hydrodesulfurization over sulfided ruthenium catalysts: II. Impact of surface phase behavior on activity and selectivity [J]. *J Catal*, 1988, 112: 250 – 266.
- [12] Montassier C, Dumas J M, Granger P, *et al.* Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1995, 121: 231 – 244.
- [13] Suppes G J, Sutterlin W R, Dasari M. Methods of producing lower alcohols from glycerol; US, 0244312A1 [P]. 2005 – 10 – 31.
- [14] Suppes G J, Sutterlin W R. Method of producing lower alcohols from glycerol; WO, 053705A3 [P]. 2007 – 12 – 19.
- [15] Marshall M W, Tilley S N. Process for the production of 1,2-propanediol; US, 0149830A1 [P]. 2007 – 12 – 12.
- [16] Drent E, Jager W W. Process for the carbonylation of ethylenically unsaturated compounds; US, 6080898 [P]. 2000 – 03 – 14.
- [17] 蒋剑春, 罗振扬. 一种甘油法制备 1,3 丙二醇的方法; 中国, 01003462A [P]. 2007 – 07 – 25.
- [18] Wang K Y, Hawley M C, Deaths S J. Current biology [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 2913 – 2923.
- [19] Haas T, Neher A, Armtz D, *et al.* Process for the simultaneous production of 1,2- and 1,3-propanediol; US, 5426249 [P]. 1995 – 06 – 20.
- [20] Tanikella M. Hydrogenolysis of polyols to ethylene glycol in nonaqueous solvents; US, 4404411 [P]. 1982 – 09 – 13.
- [21] Tanikella M. Hydrogenolysis of polyols to ethylene glycol; EP, 0072629 [P]. 1983 – 01 – 24.
- [22] Casale B, Gomez A M. Method of hydrogenating glycerol on CuZn catalyst; US, 5214219 [P]. 1993 – 05 – 25.
- [23] Huang L, Zhu Y L, Zheng H Y, *et al.* Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions [J]. *Journal of Chemical Technology and Bio-technology*, 2008, 83(12): 1670 – 1675.
- [24] Yuan Z L, Wu P, Gao J, *et al.* Pt/solid-base: A predominant catalyst for glycerol hydrogenolysis in a base-free aqueous solution [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130(1/2): 261 – 265.
- [25] Alhanash A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. Hydrogenolysis of glycerol to propanediol over Ru; Polyoxometalate bifunctional catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 120: 307 – 311.
- [26] Balaraju M, Rekha V, Sai Prasad P S, *et al.* Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 354: 82 – 87.
- [27] Maris E P, Davis R J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249(2): 328 – 337.
- [28] Feng J, Wang J B, Zhou Y F, Fu H Y, *et al.* Effect of base additives on the selective hydrogenolysis of glycerol over Ru/TiO₂ catalyst [J]. *Chemistry Letter*, 2007, 36: 1274 – 1275.
- [29] Ma L, He D K, Li Z P. Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 2489 – 2495.
- [30] Ma Lan, He Dehua. Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru-Re/SiO₂ in glycerol hydrogenolysis to propanediols [J]. *Catalysis Today*, 2010, 149: 148 – 156.
- [31] Lautenschlager C L, Bockmuhl M, Ehrhart G, *et al.* Verfahren zur Hydrierung von polyoxyverbindungen; DE, 541362 [P]. 1932 – 01 – 11.
- [32] Montassier C, Giraud D, Barbier J. Polyol conversion by liquid phase heterogeneous catalysis over metals [J]. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, 1988, 41: 165 – 170.
- [33] Werpy T A, Frye J G J, Zacher A H, *et al.* Hydrogenolysis of 6-carbon sugars and other organic compounds; US, 6841085 [P]. 2005 – 01 – 11.
- [34] Perosa A, Tundo P. Selective hydrogenolysis of glycerol with Raney Nickel [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 8535 – 8537.
- [35] Yu Weiqiang, Xu Jie, Ma Hong, *et al.* A remarkable enhancement of catalytic activity for KBH₄ treating the carbothermal reduced Ni/AC catalyst in glycerol hydrogenolysis [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11: 493 – 497.
- [36] Otto S D. Verfahren zur Ueberfuehrung von hoehwertigen Alkoholen in niedrigerwertige; DE, 524101 [P]. 1931 – 05 – 11.
- [37] Connor R, Folkers K, Adkins H. The preparation of copper-chromium oxide catalysts for hydrogenation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, 54(3): 1138 – 1145.
- [38] Fleckenstein T, Gerd G, Franz-Josef C. Preparation of propylene glycol from re-generable fossil fuel sources; DE, 4302464 [P]. 1994 – 08 – 04.
- [39] Schuster L, Eggersdorfer M. Preparation of 1,2-propanediol on CoCuMnMo catalyst; US, 5616817 [P]. 1997 – 04 – 01.
- [40] Wang S, Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2007, 117(1/2): 62 – 67.

的,图1给出了微藻进行不对称催化还原反应原理。

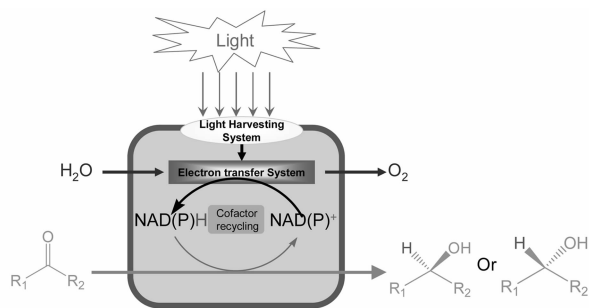


图1 微藻催化羰基不对称还原合成手性醇原理

20世纪90年代合成化学研究者开始注意到运用藻类可以进行一系列生物转化,从那个时候起,人们开始注意到藻类的不对称催化能力。芳香酮是生物手性还原的典型底物,通过不对称还原得到的手性醇可作为手性药物合成的手性砌块,是非常重要的医药合成原材料。Nakamura等利用蓝藻还原全氟苯乙酮**1a**得到相应的*S*-型醇**1b**,产率达到95%以上,*e. e.*值达到了99%以上,说明蓝藻对全氟苯乙酮有非常好的立体选择性,反应式如图2^[6]。

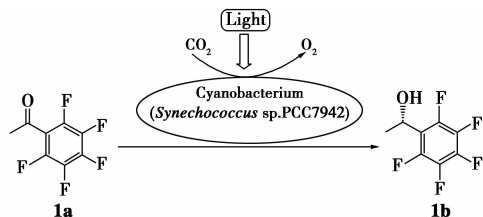


图2 利用微藻还原全氟苯乙酮

Utsukihara等利用2种红藻(*Cyanidioschyzon merolae* 10D和*Cyanidium caldarium*)还原了一系列苯乙酮衍生物,研究显示2种藻对多种苯乙酮衍生物都有不对称催化活性,但是对不同苯乙酮衍生物,藻体对底物的反应能力差别较大,产率在7%~92%^[7]。

笔者所在实验室在最近的研究中,发现螺旋藻、水华藻、小球藻、斜生栅藻4种淡水藻类均对苯乙酮

有一定的不对称还原能力,其中螺旋藻与水华藻的*S*-型醇产率达到45%,*e. e.*达到99%以上。

1.1.2 藻类催化环式酮还原

樟脑醌是一种非常重要的手性中间体,目前国内樟脑醌主要依赖进口来满足国内需求。Utsukihara等在研究中利用蓝藻还原樟脑醌**2a**,如图3所示,蓝藻在催化过程中显示了非常好的立体选择性,在预想产物**2b**~**2e**中,只有**2b**、**2d**、**2e**生成,而且产物**2d**的质量分数占总产物的93%以上^[8]。

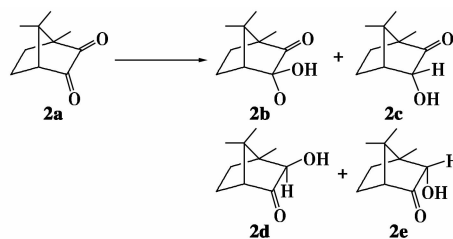


图3 蓝藻还原樟脑醌

Shimoda等通过研究聚球藻(*Synechococcus* sp. PCC 7942)发现,该藻对五元与六元环式烯酮**3a**~**5a**(如图4所示)都有不对称催化活性。实验表明,对于五元环式烯酮**3a**,反应24h,*S*-型醇的产率可达99%以上,*e. e.*值高达98%,反应结果要优于酵母等微生物。而当以**4a**、**5a**为底物的时候,手性醇产率也可以达到99%以上,但*e. e.*值相对较低,只有80%左右^[9]。

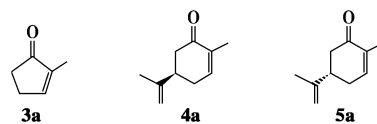


图4 聚球藻还原的环式烯酮

1.1.3 藻类催化杂环酮类衍生物

异噁唑杂环手性羟基化合物是合成除草剂以及有机农药等的重要手性砌块。Itoh等利用蓝藻(*Synechococcus elongates* PPC 7942和*Synechosystis* sp. PPC 6803)还原3-乙酰基异噁唑衍生物**6a**~**7a**

(上接第20页)

- [41] Balaraju M, Rekha V, Sai Prasad P, *et al.* Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-ZnO catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 126(1/2): 119-124.
- [42] Guo Liyuan, Zhou Jinxia, Mao Jingbo. Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 367: 93-98.
- [43] Kurosaka T, Maruyama H, Naribayashi I, *et al.* Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂ [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 1360-1363.

- [44] Gong Leifeng, Lv Yuan, Ding Yunjie, *et al.* Solvent effect on selective dehydroxylation of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(12): 1189-1191.
- [45] Nakagawa Y, Shinmi Y, Koso S, *et al.* Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 272(2): 191-194.
- [46] Werpy T A, Frye J G J, Zacher A H, *et al.* Hydrogenolysis of 6-carbon sugars and other organic compound: WO, 03035582 [P]. 2003-12-15. ■