

生物柴油副产物甘油间接法合成 1,3-二羟基丙酮

向华明^{1,2}, 文彬^{1*}, 李严红^{1,2}, 王磊^{1,2}

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 利用甘油和苯甲醛为原料, 通过缩合、氧化、水解三步法合成了 1,3-二羟基丙酮(1,3-Dihydroxyacetone, 简称为 DHA)。对合成工艺进行了优化改进, 用对甲苯磺酸铜取代腐蚀性强、副反应多的质子酸作催化剂, 用甲苯替换高毒性的苯作结晶溶剂, 考察了不同阶段的影响因素。优化后单步反应累计收率从 18.7% 提高到 34.6%, 并且对环境的污染减少, 工艺简单安全。用 GS-MS、NMR、IR 对中间体和目标产物进行了定量和定性分析。

关键词: 甘油; 苯甲醛; 1,3-二羟基丙酮; DHA

中图分类号: TQ645.5 + 1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0116-04

Indirect synthesis of 1,3-dihydroxyacetone from glycerol of biodiesel byproduct

XIANG Hua-ming^{1,2}, WEN Bin¹, LI Yan-hong^{1,2}, WANG Lei^{1,2}

(1. The Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, CAS, Urumqi 830011, China;

2. The University of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: 1,3-Dihydroxyacetone can be prepared from glycerol and benzaldehyde in three steps, namely, acetalization, oxidation, hydrolysis. The reaction conditions are optimized. Copper *p*-toluene sulfonate is used to replace the Bronsted acid as catalyst and toluene is employed as crystal solvent instead of the poisonous benzene. The influencing factors of each step are studied. Under the optimum condition, the yield of target product is improved from 18.7% to 34.6%. This process is more environmentally friendly and safer. The characterization of target products and intermediates are analyzed by means of GM-MS, IR, and NMR.

Key words: glycerol; benzaldehyde; 1,3-dihydroxyacetone; DHA

能源短缺和环境污染问题的日益突出, 促进了生物柴油产业的发展^[1]。生物柴油作为一种可再生能源, 通过动植物油脂与醇进行酯交换而获得, 其生产过程中产生的副产物甘油占到产品总质量的 10%, 这导致甘油大量过剩^[2]。将廉价甘油转化为增值产品的研究目前倍受关注^[3-5], 其中, 从甘油出发合成 DHA 已经有大量的报道, 但存在工艺复杂, 成本高, 收率低等缺点^[6]。DHA 是最简单的三碳酮糖^[7], 其化学性质活泼, 能参与加聚、缩合、酯化等多种化学反应, 在化工、化妆品和医药等行业发挥着重要的作用^[8], 是重要的精细化学品。

甘油具有 3 个活性相似的羟基, 直接氧化仲羟基得到 DHA 相当困难, 因为选择性不好会产生过多的副产物, 不仅降低收率也会增加分离提纯的难度。目前国内外工业生产 DHA 的主要方法是通过氧化葡萄糖杆菌发酵制得^[9-10], 具有成本高, 时间长, 反应条件不易控制, 分离提纯难度大等诸多的弊端。

利用催化剂氧化甘油制 DHA 的方法目前还停留在实验室阶段^[11], 催化剂通常是比较昂贵的过渡金属, 在反复使用过程中会产生流失, 且甘油的转化率以及反应选择性还处于一个比较低的水平。受 Zheng 等^[12]研究的启发, 笔者选择基团保护的间接合成路线, 如图 1 所示, 并在此基础上对工艺进行了改进。

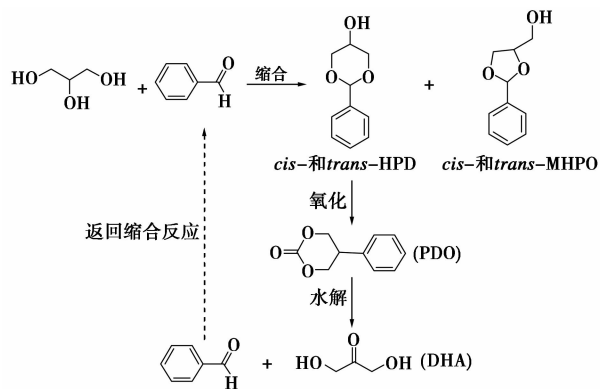


图 1 1,3-二羟基丙酮的合成路线

收稿日期: 2014-09-23

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2012211A101)

作者简介: 向华明(1988-), 男, 硕士, 研究方向为精细化学品合成, xsm621@qq.com; 文彬(1969-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事化工产品新工艺的开发中试及生产装置试运行研究, 通讯联系人, wenbin@ms.xjb.ac.cn。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

苯甲醛、甘油、石油醚, AR, 天津河东区红岩试剂厂生产; 对甲苯磺酸、氧化铜, AR, 上海山浦化工有限公司生产; 氯化铜, AR, 天津百世化工有限公司生产; 正己烷、乙醚、二氯甲烷、甲醇、环己烷、苯、甲苯, AR, 天津致远化学试剂有限公司生产; TEMPO, AR, 上海晶纯生化科技股份有限公司生产; 氮气, 北京氮普工业气体有限公司生产。

FTS165 型傅里叶红外光谱仪, 美国 BIO-RAD 公司生产; VARINA 核磁共振波谱仪, 美国 VARINA 公司生产; Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司生产。

1.2 合成方法

1.2.1 催化剂对甲苯磺酸铜的合成

取 0.2 mol 氧化铜、0.3 mol 对甲苯磺酸和 200 mL 蒸馏水加入三口烧瓶中^[13], 100℃ 下搅拌回流 2 h; 趁热过滤, 得蓝色的液体, 滤液冷却析晶, 晶体放入烘箱干燥; 再用 95% 乙醇重结晶, 真空干燥至恒重, 得淡蓝色对甲苯磺酸铜晶体。

1.2.2 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇的合成

在装有分水器和磁力搅拌器和冷凝器的三口瓶中加入催化剂、甘油、苯甲醛和带水剂, 氮气保护下搅拌加热, 当反应至分水器中无水分出时, 停止反应, 趁热分出有机层, 加入等体积的甲苯, 用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液洗涤, 再用蒸馏水洗至中性, 有机层加入碳酸钾搅拌, 得到淡黄色液体, 过滤, 滤液放置在 -20℃ 结晶, 趁冷抽滤得到的晶体用冷石油醚洗涤数次, 真空干燥得到白色纤维状固体即为 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.26 ~ 7.52 (m, 5H), 5.56 (s, 1H), 4.20 (d, 2H), 4.11 (d, 2H), 3.63 (s, 1H), 3.04 (1H, OH); IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3 242 (—OH); EI-MS: $m/z = 180$, [M - e]⁺; $m/z = 179$, [M - H]⁺。

1.2.3 2-苯基-1,3-二氧六环-5-酮的合成

取 0.02 mol 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇、0.002 mol 溴化钠和 0.000 4 mol Tempo 置于 500 mL 烧瓶中, 加入 20 mL 二氯甲烷, 冰浴搅拌, 取 1 mol/L 的次氯酸钠溶液, 加入碳酸氢钠调节 pH = 9.5, 缓慢滴加进反应瓶, 溶液开始呈现深红色, 随着反应的进行, 溶液变为乳白色, 滴加完成后继续搅拌反应 30 min, 然后分出有机层, 用 0.05 mol/L 的氢氧化钠碱洗 3 次, 硫酸镁干燥, 过滤得到透明的液体, 旋蒸出溶剂, 固体加入甲苯浸泡洗涤, 过滤得固体用石油醚洗涤数次, 真空干燥, 得到白色 2-苯基-1,3-二氧六环-5-酮晶体。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.26 ~ 7.54 (m, 5H), 5.91 (s, 1H), 4.51 (d, 2H), 4.49 (d, 2H); IR (KBr), ν/cm^{-1} : 1 741 (C=O); EI-MS: $m/z = 178$, [M - e]⁺。

1.2.4 1,3-二羟基丙酮的合成

取 0.01 mol 的 2-苯基-1,3-二氧六环-5-酮、20 mL 蒸馏水和 20 mL 四氢呋喃加入反应瓶中, 滴加 1 mol/L 的盐酸溶液 100 mL, 搅拌, 加热到 50℃, 反应 1 h 后, 分出水相, 用正己烷洗涤数次后, 减压蒸馏出水, 固体用乙醇重结晶得到白色粉末状的 1,3-二羟基丙酮。从 ¹HNMR 可以看出, 结晶后的 1,3-二羟基丙酮是以二聚体的形式存在。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 3.31 ~ 4.32 (m, 8H), 4.35 (m, 4H); IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3 456 (—OH), 1 762 (C=O), EI-MS: $m/z = 80$, [M - e]⁺, $m/z = 72$, [M - H₂O]⁺, $m/z = 43$, [M - H₂O - CHO]⁺, $m/z = 31$, [M - CH₂OH]⁺。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对羟醛缩合反应的影响

选择对甲苯磺酸、氯化铜、对甲苯磺酸铜 3 种催化剂进行对比。取苯甲醛 0.5 mol、甘油 0.65 mol 和石油醚 80 mL, 催化剂物质的量为苯甲醛物质的量的 1%, 设定反应温度为 75℃, 结果如图 2 所示。从

(上接第 115 页)

- [18] 张群, 张育淇, 刘晓贞, 等. 大尺寸 SiO₂ 大孔材料固定化漆酶 [J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2065 - 2070.
- [19] 李全文, 严东, 侯杰, 等. 纳米 Fe₃O₄ 协同海藻酸钠固定化桑叶多酚氧化酶 [J]. 现代化工, 2012, 32(10): 58 - 61.
- [20] 周敬豪, 徐存华, 李玉娟, 等. 磁性壳聚糖微球的合成及其在固定化血管紧张素转化酶的应用 [J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2440 - 2445.

- [21] 郭明, 燕冰宇, 王春鹏, 等. 纤维素基质固载酶材料制备及固定化漆酶性能 [J]. 林业科学, 2013, 49(11): 122 - 128.
- [22] Yong Y, Bai Y X, Li Y F, *et al.* Characterization of *Candida rugosa* lipase immobilized onto magnetic microspheres with hydrophilicity [J]. Process Biochemistry, 2008, 43(11): 1179 - 1185.
- [23] 张爱静, 孟范平, 杨菲菲. 以壳聚糖微球为载体的固定化乙酰胆碱酯酶的基本性质 [J]. 环境化学, 2011, 30(6): 1068 - 1074. ■

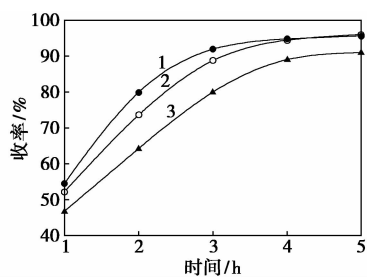
1—TSOH; 2—Cu(TSO)₂; 3—CuCl₂

图 2 催化剂对缩醛产物总收率的影响

图 2 可知,氯化铜的催化能力最低且远远低于另外 2 种催化剂,因为氯化铜作为无机盐不溶于该有机反应体系,使反应缓慢,转化率低。对甲苯磺酸作为传统缩醛反应的催化剂,反应活性好,但是反应后的液体呈现出深黄色,通过色谱检测也发现有副产物的生成;再者,对甲苯磺酸极易吸潮,腐蚀性强,保存和使用不方便。而对甲苯磺酸铜不吸潮,无腐蚀性,使用保存方便,在加热的条件下,对甲苯磺酸铜能溶解于该反应体系,反应快速高效,几乎没有副产物生成,所以,对甲苯磺酸铜相对于对甲苯磺酸更具有优势。

2.2 带水剂对羟醛缩合反应的影响

取苯甲醛 0.5 mol、甘油 0.65 mol、对甲苯磺酸铜物质的量为苯甲醛物质的量的 1%,考察不同带水剂对缩醛总收率的影响,结果如表 1。从表 1 可知,随着温度的升高,带水的速度加快,反应时间减少,这是由于温度越高越有利于该反应的进行,但是甲苯和二氯甲烷带水效果并不理想,原因是甲苯和二氯甲烷的极性比石油醚和环己烷大,与高极性的甘油形成大量分子间作用力,需要加热到远高于沸点的温度才能开始带水,且带水缓慢;而石油醚和环己烷只需加热到略高于沸点的温度就能带水。所以对于甘油和苯甲醛反应的高极性体系,适合选择极性较小的带水剂,综合温度的考虑,选择 60~90℃ 沸程的石油醚,并在 75℃ 条件下带水。

表 1 不同带水剂对缩醛反应总收率的影响

带水剂种类	开始带水温度/℃	反应时间/h	缩醛总产率/%
石油醚 ^①	35	9	49.8
二氯甲烷	47	12	43.3
石油醚 ^②	61	5	94.4
环己烷	82	5	95.1
苯	87	8	91.2
甲苯	121	10	89.7

注:①石油醚沸程为 30~60℃;②石油醚沸程为 60~90℃。

2.3 2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇的结晶分离

反应结束后产物中有 4 种同分异构体,结构性质相似,对其的分离有一定的难度。实验发现选择 V(乙酸乙酯):V(石油醚)=2:1 过硅胶柱,能分出顺式六元环和反式六元环,最先洗脱的是顺式,最后是反式,中间洗脱出的主要为含五元环的 4 种产物的混合物,说明该条件下不能分出五元环及其同分异构体。早在 1928 年就有研究者尝试利用苯和石油醚作为混合溶剂以结晶的方式分离出顺式六元环,但效果不理想^[14]。笔者在实验中发现,当温度低于零度时,苯会凝结成固体,会对结晶收率有严重的影响,目前报道利用该工艺一步分离出顺式六元环的最大收率为 25%^[12],同时结晶的产物需要趁冷抽滤,必然会有一部分固体苯在产物中,残留的苯回收比较麻烦,常温下迅速变为液体且挥发性强,处理不当会对人员的健康和环境造成损害。在 -20℃ 的环境下,选取了极性不同的溶剂结晶,结果见表 2,发现甲苯在 -20℃ 的条件下结晶 2 d 能得到 43.8% 的六元环,主要为顺式也包含少量的反式。

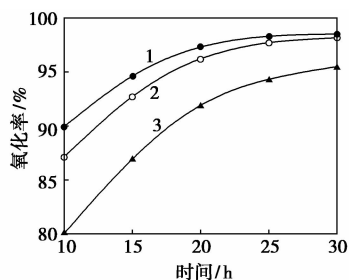
表 2 不同溶剂对结晶的影响

溶剂	甲醇	乙醚	苯	苯-石油醚 ^①	甲苯
收率/%	0.0	0.0	微量	25.0	43.8

注:①苯和石油醚体积相同。

2.4 次氯酸钠对氧化反应的影响

Tempo/NaBr/NaClO 氧化体系显碱性,尤其适合对缩醛这种酸敏感的物质氧化,且反应时间短。Zheng、Wang 等^[12]的研究表明,Tempo 用量的增加能提高氧化的收率,其物质的量占原料物质的量的 2% 时达到很好的氧化结果,同时也表明过多的 Tempo 会带来分离的麻烦^[15]。研究发现,作为催化体系的次氯酸钠也对氧化收率有着明显的影响,固定 Tempo 物质的量为原料物质的量的 2%,考察次



1—n(次氯酸钠)/n(原料)=2.0; 2—n(次氯酸钠)/n(原料)=1.5; 3—n(次氯酸钠)/n(原料)=1.0

图 3 次氯酸钠用量对氧化收率的影响

氯酸钠的用量对氧化收率的影响,结果如图3所示。从图3可以看出,随着次氯酸钠量的增加氧化越完全,在 $n(\text{次氯酸钠})/n(\text{原料})=1.5$ 时,已经达到比较满意的效果,氧化率为98.16%。

2.5 2-苯基-1,3-二氧六环-5-酮的提纯

对2-苯基-1,3-二氧六环-5-酮的提纯直接关系到水解阶段产物的分离难度,氧化后,2-苯基-1,3-二氧六环-5-酮残留的杂质主要是Tempo和少量的原料。Tempo用量小能减少残留量,但少量的Tempo意味着氧化的不完全。实验发现,六元环醇被氧化成酮后,极性降低,在二氯甲烷的溶解度变小,如果氧化过程中二氯甲烷加入的量过少,可以看见有固体生成。当用甲苯尝试溶解时发现其不溶于冷甲苯,因为只要通过冷甲苯的浸泡洗涤,不仅可以去掉Tempo,也能充分溶解没有反应的原料及其他杂质,以达到纯化的目的。处理后的纯度达到98%以上。

2.6 DHA的分离

2-苯基-1,3-二氧六环-5-酮经过水解后,DHA溶解在水相中,而苯甲醛也微溶于水,所以水相中含有这2种物质,利用正己烷可以萃取出苯甲醛,然后减压蒸馏出水和盐酸,即得到粗产品,在无水乙醇中重结晶得到淡黄色的DHA固体,收率为82.1%。

3 结论

(1)利用基团保护间接合成了1,3-二羟基丙酮,相对于对甘油仲羟基的直接选择性氧化,反应成本降低且具更高的选择性;而比起生物发酵法,工艺简单,后处理大大简化。

(2)利用路易斯酸作为催化剂,使用和保存更加方便,无副反应发生,相对于传统的无机酸和固体酸催化剂,具有腐蚀性小,反应速度快等优点,更具有工业化优势。

(3)优化部分工艺条件,利用甲苯结晶法分离出2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇,减少了对环境和人身的伤害;氧化过程中,Tempo、NaBr、NaClO的最优组成为0.02:0.1:1.5(相对于原料的摩尔比),氧化收率达到98.16%。最终1,3-二羟基丙酮的总收率达到34.6%。

参考文献

[1] Katryniok B, Paul S Dumeignil. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein [J]. ACS Catalysis,

2013,3(8):1819-1834.

- [2] 王磊,杨丹红,文彬,等.生物柴油副产甘油合成丙烯醇研究[J].应用化工,2012,(10):1729-1731.
- [3] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, et al. From glycerol to value-added products [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2007,46(24):4434-4440.
- [4] 孙全,陈国辉.一种由甘油合成1,3-丙二醇的路线研究[J].现代化工,2011,(05):53-55+57.
- [5] 吴梁鹏,周舟宇,李新军.甘油制备丙烯醛的最新研究进展[J].现代化工,2012,(02):28-32.
- [6] 艾珍,朱林.二羟基丙酮的合成研究进展[J].化工时刊,2012,(08):44-47.
- [7] Liu Y P, Sun Y, Tan C, et al. Efficient production of dihydroxyacetone from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Glucanobacter frateurii* [J]. Bioresource Technology, 2013,142:384-389.
- [8] 宋如,钱仁渊,全艳,等.二羟基丙酮生产研究进展[J].化工技术与开发,2009,(07):25-30.
- [9] Monniot C, Zebre A C, Ake F M D, et al. Novel listerial glycerol dehydrogenase- and phosphoenolpyruvate-dependent dihydroxyacetone kinase system connected to the pentose phosphate pathway [J]. Journal of Bacteriology, 2012,194(18):4972-4982.
- [10] Mattam A J, Clomburg J M, Gonzalez R, et al. Fermentation of glycerol and production of valuable chemical and biofuel molecules [J]. Biotechnology Letters, 2013,35(6):831-842.
- [11] Hirasawa S, Watanabe H, Kizuka T, et al. Performance, structure and mechanism of Pd-Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone [J]. Journal of Catalysis, 2013,300:205-216.
- [12] Zheng Z, Luo M, Yu J, et al. Novel process for 1,3-dihydroxyacetone production from glycerol. I. technological feasibility study and process design [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012,51(9):3715-3721.
- [13] Deleersnyder K, Mehdi H, Horváth I T, et al. Lanthanide(III) nitrobenzenesulfonates and *p*-toluenesulfonate complexes of lanthanide(III), iron(III), and copper(II) as novel catalysts for the formation of calix[4]resorcinarene [J]. Tetrahedron, 2007,63(37):9063-9070.
- [14] Hill H S, Whelen H M S. Hibbert. Studies on the reactions relating to carbohydrates and polysaccharides. XV. The isomeric benzyldene glycerols [J]. Journal of the American Chemical Society, 1928,50:2235-2242.
- [15] Wang J L, Zhang M, Zheng Z, et al. The indirect conversion of glycerol into 1,3-dihydroxyacetone over magnetic polystyrene nanosphere immobilized TEMPO catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,229:234-238. ■