

1,3-丙二醇制备研究进展

吴从意^{1,2}, 陈 静^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词: 1,3-丙二醇; 3-羟基丙醛; 发酵法; 甘油; 加氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

1,3-丙二醇(1,3-PDO)是一种重要的化工原料, 可以作为溶剂、抗冻剂、增塑剂、乳化剂、防腐剂、洗涤剂和润滑剂等^[1], 在食品、医药、化妆品和有机合成中有着重要应用. 此外, 1,3-PDO 还可以作为聚酯、聚醚和聚氨酯的单体. 目前, 1,3-PDO 最重要的用途是作为生产聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)的原料, PTT 纤维与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)相比, 由于1,3-PDO 具有合适的碳链长度和特殊的角度构型, 因而具有优良的回弹性、易染性、蓬松性、与尼龙相当的韧性、抗污性、抗静电性和抗紫外线等性质, 在工程塑料、服装面料和地毯等领域应用广泛, 具有非常广阔的发展前景.

PTT 纤维的合成在 20 世纪 40 年代已经有专利报道, 由于合成单体 1,3-PDO 的价格昂贵, 直到 90 年代, Shell 公司以较低的成本实现 1,3-PDO 的商业化生产之后, PTT 纤维才得到广泛研究. 目前, 1,3-PDO 的生产方法主要有 3 种, 即环氧乙烷羰基化法、丙烯醛水合加氢法和微生物发酵法. Shell 公司^[2]于 1996 年实现了环氧乙烷路线的工业化生产, Evonik 公司(原 Degussa 公司)^[3]发明了以丙烯醛为原料的生产路线, Dupont 公司^[4]提出生物发酵法制备 1,3-PDO. 以 3-羟基丙酸甲酯(3-HPM)为原料通过酯基加氢^[5]和甘油选择性氢解^[6]制备 1,3-PDO 也正在得到人们的重视. 此外, 印度的 Malshe^[7]报道以甲醛和乙醛为原料, 通过羟醛缩合反应, 制得 3-羟基丙醛(3-HPA), 在异丙醇铝的催化作用下还原制备 1,3-PDO. Simmons 等^[8]报道使用均相 Ir 催化剂, 通过丙醇端基 C-H 键活化制备 1,3-PDO. 我

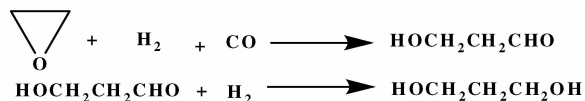
们主要对近年来 1,3-PDO 的合成进展进行综述, 并做了分析和展望.

1 环氧乙烷路线

环氧乙烷在化学工业中具有重要的应用, 可以参与羰基合成反应等, 是重要的化工原料. 以环氧乙烷为原料制备 1,3-PDO 的路线主要有环氧乙烷羰基化法和 3-HPM 加氢法.

1.1 环氧乙烷羰基化法

Shell 公司开发的技术路线, 以环氧乙烷(EO)为原料, 与 CO、H₂ 通过氢甲酰化反应制得 3-羟基丙醛(3-HPA), 然后加氢得到 1,3-PDO. 该工艺的化学反应式为:



该工艺可以采用一步法直接合成 1,3-PDO, 也可以采用两步法, 即先通过氢甲酰化反应生成 3-HPA, 3-HPA 经萃取浓缩之后进行后续的加氢反应制得 1,3-PDO. 目前, 催化剂体系主要有钴基和铑基体系, 其中, 钴基催化剂体系有较多的研究和改进.

1.1.1 钴基催化剂 1993 年, Shell 公司 Slaugh 等^[2]报道在羰基钴体系中加入叔膦配体, 并将其部分氧化以提高活性. 在反应温度 105 °C, $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=1$, 反应压力 10 MPa, 反应 3 h, EO 的转化率为 21% ~ 47%, 3-HPA 和 1,3-PDO 的选择性之和可达 90%, 乙醛为主要副产物. 稍后, Slaugh 等^[9]又使用双膦配体并加入酸和金属盐进行改进, 可以进一步提高催化剂的活性和选择性. 由于膦配

收稿日期: 2012-03-29; 修回日期: 2012-04-25.

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划(2011BAE05B02).

作者简介: 吴从意, 男, 生于 1987 年, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: chenjing@lzb.ac.cn.

体的价格高, 毒性大, 易分解, 循环使用困难, Powell 等^[10]使用季铵盐对催化剂改性, 提高了催化剂的回收利用率. Knifton 等^[11]报道采用 N-杂环配体取代膦配体, N-配体具有价廉易得, 良好的氧化稳定性, 与 VIII 族金属元素形成的配合物稳定性高等特点. 当催化剂体系中同时含有羰基钴、羰基钌和 N-配体时, 在反应温度 90 °C, $n(\text{H}_2):n(\text{CO}) = 4$, 压力 13.8 MPa, 1,3-二氧戊烷作为溶剂, N, N'-二甲基-十二烷为助催化剂, 反应 6.25 h, 1,3-PDO 的选择性为 74%, 产率为 66%. 2009 年, Knifton 等^[12]又报道了 Co-Fe 催化剂体系, 但是活性较低, 有待改进.

1.1.2 铑基催化剂 铑基催化剂体系主要为铑膦体系, 还有复合金属催化剂和离子型催化剂. Murphy 等^[13]使用铑膦催化剂, 加入酸(HCl、HI 等)和碱金属盐(如 LiI 等), 可以得到收率 70% ~ 87% 的 1,3-PDO. Briggs 等^[14]以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ 作为钴源, 同时引入氧和磷, 可以得到 96% 产率的 1,3-PDO, 而且, 反应所需的压力明显降低. Murphy 等^[15]报道碱金属与铑复合组成的催化剂体系, 并研究了温度、压力、不同金属和溶剂对反应的影响, 在优化的条件下, 1,3-PDO 的产率的达到 68.7%. Briggs 等^[16,17]报道了离子型 Rh 基催化剂, 将铑簇盐阴离子与有机金属阳离子在酸溶液中形成离子化合物催化剂, 该路线催化剂制备简单, 反应压力低.

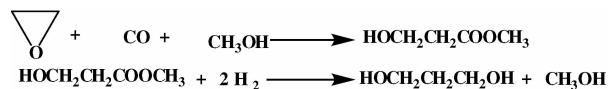
从催化剂体系分析, 铑基体系的活性较好, 反应条件相对温和, 但是, 造价昂贵; 钴基催化剂体系研究较多, 活性也较好, 其成本较低, 具有更好的发展空间.

该路线的第一步反应较为重要, 1,3-PDO 的选择性和产率很大程度上取决于催化剂. 环氧乙烷的价格较低而且性质稳定, 1,3-PDO 产品的质量较好, 成本较低. 但是, 高效催化剂的选择和改进比较困难, 反应器结构复杂, 设备的投入较高, 限制了该路线的广泛应用.

1.2 3-HPM 加氢法

由于中间体 3-HPA 不稳定, 容易发生缩合生成乙缩醛和低聚物等副产物, 给后续的加氢反应带来困难, 降低 1,3-PDO 的收率和质量. 1931 年, Adkins 等人^[18]报道用铜铬催化剂, 对酯基加氢生成醇, 启示人们对含 β -羟基的酯基化合物加氢制备 1,3-烷二醇.

2001 年, Shell 公司 Forschner 等^[5]提出一种新方法, 通过一氧化碳和醇类化合物与环氧乙烷进行的氢酯基化反应制得 3-羟基丙酸酯, EO 的转化率为 11%, 3-HPM 的选择性为 74%, 再进行酯加氢反应生成 1,3-PDO. 用铜锌催化剂, 在 180 °C, 10 MPa 条件下, 对 3-HPM 加氢可以获得约 60% 收率的 1,3-PDO. 该路线的化学反应式为:



随后, 人们对制备 3-HPM 的生产工艺和 3-HPM 加氢的催化剂进行了改进, 以高效地制备 1,3-PDO. 到目前为止, 合成 3-HPM 的工艺已经基本成熟, 可以高产率地获得目标产物, 可以参考相关文献和专利^[19-22]. 该路线的难点在于高效加氢催化剂的研制. 由于 3-HPM 的 β -OH 具有很高的脱水活性, 所以 1,3-PDO 的选择性不高.

3-HPM 加氢的催化剂主要为 Cu 基多相催化剂体系. 韩国三星公司 Lee 等^[23]报道沉淀法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂具有较好的活性, 但是催化剂中氧化铜的含量高于 50%, 容易失活, 而且需要使用高沸点溶剂活化以及催化剂表面经过硅烷化处理才能表现出较高活性.

复旦大学赵正康等^[24]报道, 采用溶胶-凝胶法制备的 Cu/SiO₂/Al₂O₃ 催化剂具有较好的活性、抗烧结性能和较长的使用寿命, 在 6.0 MPa、150 °C 和液体空速 6 h⁻¹ 的反应条件下, 可以获得约 90% 的收率. 兰州化学物理研究所陈静等^[25,26]采用 Cu/SiO₂ 催化剂, 3-HPM 的转化率高于 90%, 1,3-PDO 的选择性接近 90%.

Yu 等^[27]采用共沉淀法制备 Cu-M/SiO₂ 催化剂 (M = Zn, Mn, La, Mo 和 P), 并考察了助剂的影响. Cu/SiO₂ 催化剂表现出较好的活性, 特别是 P 助剂对选择性提高的作用较为显著, 高达 90%.

除了多相催化剂体系, Lv 等^[28]还以功能化离子液体 [Bmim][Co(CO)₄] 为催化剂, [Bmim]PF₆ 为反应溶剂, 通过偶联氢酯基化反应和酯基加氢反应, 以环氧乙烷为原料制备 1,3-PDO. 3-HPM 和 1,3-PDO 的收率分别可达到 90.8% 和 82.9%, 催化剂与产物容易分离, 催化剂可以重复使用, 并提出了可能的反应机理.

该路线已经取得了较大进展, 但是, 核心仍然在于高效催化剂的研制. Cu 基催化剂的活性较好,

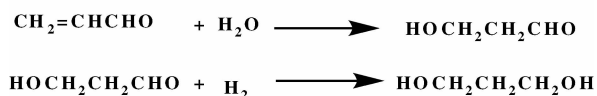
但是催化剂的寿命需要提高. 功能化离子液体有望成为高效制备 3-HPM 和 1,3-PDO 的催化剂体系.

2 醛基路线

醛基加氢制备羟基在化学化工中具有重要的应用, 醛基化合物之间的羟醛反应可以制备含有羟基官能团的醛基化合物, 通过后续的加氢反应可以制备二元醇.

2.1 丙烯醛水合加氢法

德国 Degussa 公司^[3]以丙烯醛为原料, 通过水合作用制备中间体 3-HPA, 将 3-HPA 催化加氢制得 1,3-PDO. 该路线的化学反应式为:



该路线第一步为水合反应, 第二步为加氢反应, 水合反应催化体系又分为均相体系和多相体系.

2.1.1 均相催化体系 1948 年, Hatch 等^[29]以无机酸作为催化剂, 3-HPA 的选择性较低, 反应结果不理想. Haas 等^[30]等采用酸-碱缓冲溶液体系, 其中, 酸为乙酸、丙酸, 碱为三甲胺、三乙胺或吡啶, 控制反应液的 pH 范围为 3 ~ 4.5, 在 0.5 h⁻¹的空速下, 转化率可达 60%, 3-HPA 的选择性为 80%. Brossmer 等^[31]采用氨基酸及其盐构成的缓冲液体系, 3-HPA 的最高产率为 57%.

2.1.2 多相催化体系 由于均相催化体系的后处理繁琐复杂, 因此, 人们开发了多相催化体系. Eleuterio 等^[32]采用含羧酸官能团的弱酸性阳离子交换树脂为催化剂, 丙烯醛的转化率为 30% ~ 50%, 3-HPA 的选择性高达 95%. 当羧酸官能团中的 0.1% ~ 5% 与碱金属、碱土金属离子成盐时, 可以进一步提高 3-HPA 的选择性. Arntz 等^[3,33]对酸性树脂进行筛选改性, 使得丙烯醛的转化率、3-HPA 的选择性和时空收率都有较大提高. Yamamoto 等^[34]对氨基磷酸类树脂进行改性, 当铅的负载量为 0.01% ~ 1.0% 时, 3-HPA 的选择性可达到 91%; 此外, 加入二元醇可以提高 3-HPA 的选择性. Brossmer 等^[35]报道采用聚酰胺/聚羧酸型树脂作为催化剂, 该树脂具有体积变化小, 交换容量可以调节改变等特点, 具有较好的应用前景.

由于离子交换树脂的价格贵, 热稳定性较差,

容易失活, 难再生, 因此, 人们发展了无机载体催化剂.

Unruh 等^[36]采用分子筛催化剂进行水合反应, 由于分子筛的择形选择性, 3-HPA 的选择性可以达到 90% 以上. Haas 等^[37]采用浸渍磷酸的二氧化钛为催化剂, 在反应温度 50 ~ 70 °C, 液体空速 0.5 h⁻¹, 反应运行 900 h, 丙烯醛的转化率为 50%, 3-HPA 的选择性为 80%. 该催化剂体系容易制备, 热稳定性好, 运行寿命长, 具有较好的应用前景. Tsunoda 等^[38]报道采用硅铝磷酸盐分子筛 SAPO-34 和浸渍酸溶液的 Al₂O₃、In₂O₃ 以及 TiO₂ 为催化剂, 获得了较好的结果.

丙烯醛水合反应过程中有副产物 4-氧代-1,7-庚二醇 (OD) 生成, Haas 等^[39]以 HZSM-5 为催化剂, 在固定床反应器中通过连续水解反应, OD 的转化率为 76%, 1,3-PDO 的选择性为 60%.

2.1.3 3-HPA 加氢反应 3-HPA 在加氢催化剂的作用下加氢还原可以制得 1,3-PDO, 催化剂主要有 Ni 基和 Pt、Pd、Ru 和 Rh 贵金属催化剂. 在加氢反应的过程中, 有多种副反应的发生, 通过控制反应温度可以减少副产物, 通常, 适宜的反应温度范围为 40 ~ 60 °C.

Unruh 等^[29]报道 Raney Ni 在 3-HPA 加氢制备 1,3-PDO 的反应中表现出较好的活性, 在优化的反应条件下, 可以获得 95% 的转化率和近 100% 的 1,3-PDO 选择性. 但是, Raney Ni 的强度低, 颗粒细, 反应后的分离和循环利用较为困难, 有微量 Ni 溶于产品中, 造成污染. 因此, 人们对 Ni 基催化剂进行了改进并开发出新的加氢催化剂体系. 在 Raney Ni 制备过程中加入第二金属如 Cr、Mo 和 Mn 等, 可以提高催化剂的强度和稳定性. Chen 等^[40]报道改进型 Raney Ni 催化剂在醛基加氢反应中表现出较好的活性和稳定性. 徐泽辉等^[41]报道改进的 Raney Ni 催化剂表现出较好的活性和重复使用性. Arhancet 等^[42,43]报道氧化物 (SiO₂、Al₂O₃) 负载的 Ni 基催化剂, 催化剂的机械强度和稳定性得到了改善. 负载型贵金属 Pt、Ru 等催化剂表现出较好的活性. Haas 等^[44]报道在 Pt/TiO₂ 和 Ru/C 催化剂的作用下, 可以获得高于 98% 的 1,3-PDO 的选择性, 而且, 残留的羰基含量也较低, 达到聚合级纤维的要求.

在 3-HPA 加氢过程中, 与 1,3-PDO 反应生成半缩醛 HED, HED 的沸点与 1,3-PDO 接近, 给分离提纯带来困难. Haas 等^[45]报道采用两段加氢工

艺, 氧化物(SiO_2 、 TiO_2)和活性炭载体分别在第一、第二段使用, 1,3-PDO 的收率最高可达 98.9%, 而且 1,3-PDO 中残留的羰基含量较低, 最低可小于 $100 \mu\text{g/g}$ 。

该路线丙烯醛的水合反应是关键步骤, 该步骤决定了 1,3-PDO 的质量和各种副产物的生成, 因此, 高效的催化剂是该路线的关键。该工艺反应条件比较温和, 技术难度不是太大, 但成本较高。此外, 丙烯醛本身是一种剧毒、易燃、易爆物品, 难于储存和运输; 3-HPA 剧毒且不稳定, 易发生自身聚合生成乙缩醛等副产物, 降低了产品的质量。为减少副反应的发生, 需要控制 3-HPA 的浓度, 造成生产效率下降和产物分离提纯成本的增加。

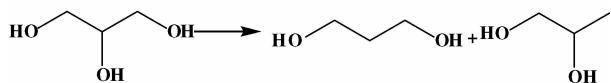
2.2 羟醛缩合和烯醛缩合路线

烯醛和甲醛等醛基化合物在酸性催化剂的作用下, 发生 Prins 反应^[46], 可以制得 1,3-PDO 或其环状缩醛。日本帝人公司在上世纪七十年代进行了较多的研究, 未见后续报道, 可能和该路线的 1,3-PDO 的选择性和收率较低有关^[47]。

2000 年, 印度 Malshe 等^[7]报道, 甲醛和乙醛在 KOH 碱性介质中, 生成 3-HPA, 通过离子交换树脂除去 KOH, 在异丙醇铝的作用下催化还原得到 1,3-PDO。该路线的优点在于原料价格低廉, 来源广泛, 但是, 羟醛缩合反应生成 3-HPA 的产率和选择性还有待改进, 催化剂和产物的分离比较困难, 异丙醇铝的价格较高, 限制了该路线的推广应用。

3 甘油路线

随着世界范围内生物柴油生产的发展, 甘油作为制备过程的副产物, 其产量也不断增加。把甘油转化成高附加值的化学品, 特别是 1,3-PDO 具有重要意义。甘油氢解的产物较为复杂, 主要有 1,2-丙二醇(1,2-PDO)、1,3-PDO 和乙二醇(EG)等。甘油加氢反应的化学方程式为:



传统的具有氢解活性的催化剂体系如 Cu/SiO_2 、 Cu/ZnO 和 Cu/Cr 等, 1,3-PDO 的选择性都较低。到目前为止, 均相催化体系还未取得较好的进展。Che 等^[6]报道以 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 为催化体系, 加入钨酸和有机碱(如胺)等, 在 31 MPa 合成气($n(\text{CO}):n(\text{H}_2)=1:2$)和 200 °C 下反应 24 h, 1,3-

PDO 的选择性为 45%, 产率为 21%, 但是反应压力过高, 具有危险性。

多相催化体系取得了较好的进展, 主要分为金属-酸体系和金属-金属氧化物体系。其中, 酸可以为固体酸、酸性树脂、钨酸和硅钨酸等, 金属氧化物主要为 Re、Mo 和 W 的氧化物, 金属主要为贵金属, 也包括非贵金属铜。

Chaminand 等^[48]提出甘油氢解中间产物为五元环或六元环的机理。按照该机理, 若金属中心与甘油的两个端羟基生成六元环, 对仲羟基选择性氢解即可得到目标产物 1,3-PDO。Hawley 等^[49]的实验结果在一定程度上可以验证该机理。他们通过苯甲醛与甘油反应生成缩醛, 实现了仲羟基的选择性氢解制得 1,3-PDO。

朱玉雷等^[50]采用 $\text{Cu}-\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 催化剂体系, 在 210 °C, 0.54 MPa, 通过气相加氢生成 1,3-PDO, 在优化的反应条件下, 反应的转化率和 1,3-PDO 的选择性分别为 83.4% 和 32.1%, 并提出了可能的反应机理, 认为甘油在酸的作用下脱水形成的 3-HPA 是生成 1,3-PDO 的中间体。Lee 等^[51]报道使用固体超强酸负载的 $\text{Pt}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 催化剂, 1,3-PDO 选择性可达到 86.3%, 收率为 55.6%。他们认为催化剂中 Pt 的溢流效应增加 B 酸位点, 从而使甘油的仲羟基更容易脱去, 生成目标产物 1,3-PDO。

Nakagawa 等^[52]报道 $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂可以获得 81% 的甘油转化率和 38% 的 1,3-PDO 收率, 并提出了可能的反应机理。Amada 等^[53]报道 $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, 甘油的转化率随着 Re 含量的增加而增大, 在 $\text{Re}/\text{Ir}=2$ 时达到最大值, 而选择性几乎不随 Re 含量变化。

Shinmi 等报道^[54] $\text{Rh-MO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, Mn、V 和 Zr 降低催化剂的活性, 而 Re、Mo 和 W 可以提高催化剂的活性, 其中, Re 的作用最为显著。 $n(\text{Re}):n(\text{Rh})=1:2$ 时, 不仅对 1,3-PDO 具有高选择性, 而且可以抑制 C-C 键的断裂。

孙全等^[55]通过对甘油氯代、环化和加氢反应, 1,3-PDO 的总产率可达到 58.6%。该方法的缺点在于步骤多, 繁琐复杂, 原子的利用率较低。

由甘油氢解制备 1,3-PDO, 该路线原子经济性较高, 符合绿色化学发展的潮流, 难点在于高效催化剂的制备, 目前, 具有较高活性的催化剂多为贵金属, 有待开发非贵金属催化剂体系。

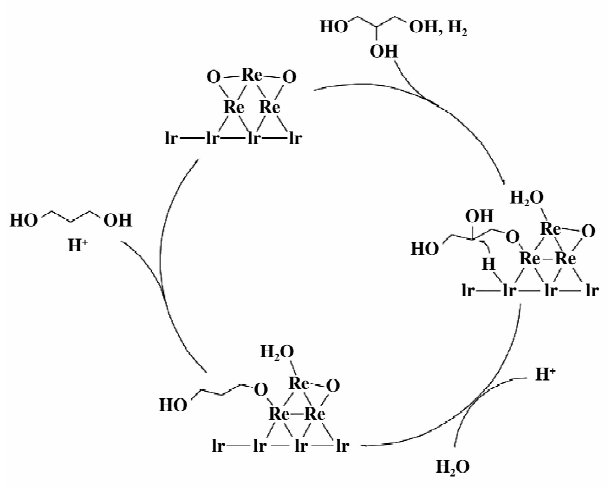


图1 甘油在 $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂氢解生成 1,3-PDO 的可能反应路径^[58]

Fig. 1 Possible pathway for the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst

4 生物路线

随着化石能源的日益枯竭,开发新型生产路线势在必行.微生物发酵法作为一种以生物酶为催化剂的制备工艺,具有许多优点,如原料价格低廉,容易获得,条件温和,操作简单,副产物少,无环境危害,相对环保绿色等.生物发酵法生产 1,3-PDO 过程中的温室气体排放量大约比化学过程少 40%. 从上世纪 90 年代以来,人们对此展开了很多研究,并取得了较好的进展.

在诸多可以生产 1,3-PDO 的菌种中,克雷伯氏肺炎杆菌、丁酸梭状芽胞杆菌和弗氏柠檬酸菌由于具有较高的生产效率和 1,3-PDO 收率而受到较多的关注.野生菌种由于其酶系复杂,在制备 1,3-PDO 的过程中会产生多种副产物,毒害菌种,而且给分离提纯带来困难,需要通过基因工程对菌种进行改造.

甘油发酵通常在厌氧条件下进行,主要分为氧化和还原两条途径^[56,57],氧化途径:甘油在厌氧条件下,以 NAD^+ 为辅酶,由甘油脱氢酶(GDH)催化形成二羟基丙酮(DHA),腺苷三磷酸(ATP)和 2-羟基丙酮激酶(DHAK)共同作用将 DHA 生成磷酸二羟基丙酮(DHAP),DHAP 进一步被氧化生成乙醇、2,3-丁二醇和乙酸等代谢产物和 ATP、 NADH_2 . 还原途径:在甘油脱水酶(GDHt)的作用下,甘油生成 3-HPA,然后在 1,3-PDO 氧化还原酶(PDOR)的作用

下,被还原生成 1,3-PDO,同时消耗氧化途径中生成的 NADH_2 ,保持细胞内的氧化还原物质的平衡. GDH、GDHt 和 PDOR 酶对 1,3-PDO 的形成具有关键作用,而且,甘油的浓度影响酶的活性,其中, GDHt 是甘油消耗和 1,3-PDO 形成的限速酶^[58].

由于葡萄糖的价格低于甘油,因此以葡萄糖为底物,通过发酵法制备 1,3-PDO 具有很大的吸引力,遗憾的是,迄今为止还未发现符合要求的野生菌种. Dupont 公司和 Genencor 公司联合^[4]成功地通过基因工程制备出符合要求的菌种,该菌种含有来自克雷伯氏肺炎杆菌生产 1,3-PDO 的基因和来自啤酒酵母生产甘油的基因,1,3-PDO 的最终浓度可达到 135 g/L,生产效率为 3.5 g/(h L).

修志龙^[59]提出以玉米为原料,通过两步发酵法生产 1,3-PDO,其流程图为:玉米-糖化液-好氧发酵-甘油-厌氧发酵-1,3-PDO. 该路线以玉米为原料,既降低了生产成本,又避开了杜邦公司的专利限制.

传统的 1,3-PDO 生产是在厌氧条件下发酵,微好氧或温和需氧的发酵条件可以降低设备投资和能源消耗^[60,61],引起了人们的重视.此外,使用葡萄糖作为辅助底物^[62]以及使用工业甘油^[63]作为反应物,也取得了较好的进展.

生产过程的各种参数影响菌种的生长、反应的路径以及 1,3-PDO 的产率.徐卫涛等^[64]研究了 pH 值的影响,发现采用两段控制 pH 的策略可以抑制副反应的发生,提高 1,3-PDO 的选择性. Zhang 等^[65]采用表面响应方法研究了最优的反应参数. Papanikolaou 等^[66]研究了甘油浓度对丁酸芽胞杆菌生产 1,3-PDO 的影响.

由于发酵液中的 1,3-PDO 具有较高的沸点和亲水性,分离提纯较为困难,其费用约占总成本的 50%^[61]. 从发酵液中分离提纯 1,3-PDO,需要除去残留的细胞、溶解的蛋白质,脱水、脱盐,以及与混合的其他醇、酸等分离.人们研究了多种方法,比如蒸发和蒸馏、液相萃取^[67]、反应萃取^[68]、分子筛分离以及沸石膜蒸馏^[69],等等.尽管取得一些进展,但是,仍然存在缺点和不足,比如,蒸发和蒸馏的能耗高,电渗析过程降低 1,3-PDO 的产率,液相-液相溶剂萃取的效率低,反应萃取过程残留在 1,3-PDO 的羰基会阻止后续的聚合反应等.

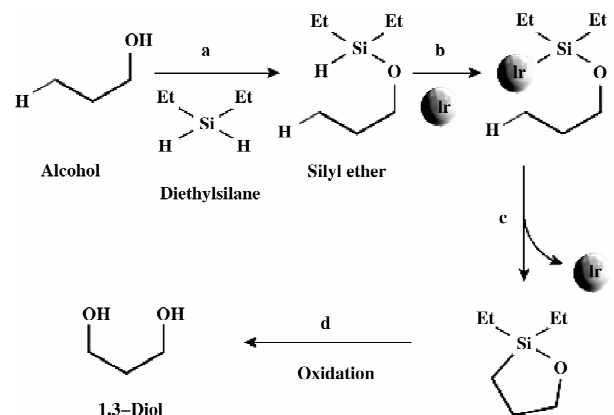
清华大学以葡萄糖和粗淀粉(如木薯粉)为原料,采用双菌种两步发酵生成 1,3-PDO.该技术已

在 5 000 L 发酵罐上通过中试. 针对发酵过程副产大量有机酸(盐)的特点, 在提纯过程中引入了电渗析脱盐技术, 并通过絮凝、浓缩和精馏等工序, 使 1,3-PDO 产品纯度达到 99.92%, 收率超过 80%. 我国黑龙江辰能生物工程有限公司与清华大学合作, 实现了年生产 2 500 t 1,3-PDO 的生产规模.

发酵法生产 1,3-PDO 的缺点主要表现在工艺的生产难度大、酶的成活周期较短, 1,3-PDO 的产物浓度低, 生产效率低, 生产装置的兼容性较差^[51], 分离提纯较为困难. 如果能通过基因改造、菌种选育筛选出优良的菌种, 增强菌种的底物耐受性, 优化工艺条件, 设计高效的反应器, 使用廉价的原料, 提高 1,3-PDO 的收率和时空产率, 同时降低分离提纯的成本, 该方法一定具有光明的前景.

5 C-H 键活化法

C-H 键活化是近年来有机化学研究的热点, 通过催化反应可以将惰性 C-H 键转变成各种官能团. Simmons 等^[8]通过使用二乙基硅烷和均相铱催化剂, 从丙醇制得 1,3-PDO, 为 1,3-PDO 的合成提供了一种新的方法. 该方法的过程如图所示^[70]:



该催化剂实现了对特定 C-H 键的定向活化, 不仅对丙醇等简单分子, 对天然产物中与羟基间隔 3 个 C 原子的 C-H 键的转化也取得了较好的结果. 然而, 由于 Ir 催化剂的价格昂贵, 催化剂与产物的分离不易, 该方法不适合工业化制备 1,3-PDO, 然而为有机合成提供了一条新的有效途径, 具有重要的理论和实际意义.

6 展 望

随着 1,3-PDO 的应用范围越来越广泛, 其市场前景非常广阔, 市场需求量会快速增长, 具有很好

的发展前景. 但是, 目前的生产工艺存在诸多不足之处, 需要改进. 除了传统的化学合成法之外, 从生物质能源利用和绿色化学发展的角度, 甘油氢解法和微生物发酵法具有较大的优势. 甘油作为可再生性的原料, 随着生物柴油产业的快速发展, 其产量会越来越大, 价格也会随之降低. 如果开发出高活性、高选择性和较长寿命的催化剂, 无疑具有很强的竞争力. 鉴于微生物发酵法的诸多优点, 随着石化能源的逐渐枯竭, 以生物能源为原料, 利用微生物的“天然加工厂”制备 1,3-PDO, 对人类自身的发展具有重要的意义.

参考文献:

- [1] Yang Ju-qun (杨菊群), Wang Xing-yi (王幸宜), Qi Yun-shi (戚蕴石). Progress in the synthesis of 1,3-propanediol. [J]. *Petro. Technol.* (石油化工), 2002, **31** (11): 943-947
- [2] Slaugh L H, Weider P R. Process for making 3-hydroxypropanal and 1, 3-propanediol. US [P]. 5 256 827, 1993
- [3] Arntz D, Wiegand N. Method of preparing 1,3-propanediol. US [P]. 5 015 789, 1991
- [4] Torres M D, Coleman N S, Chase M W, *et al.* US [P]. 6 136 576, 2000
- [5] Forschner T C, Weider P R, Slaugh L H, *et al.* Process for preparing 1,3-propanediol from methyl 3-hydroxypropionate. US [P]. 6 191 321 B1, 2001
- [6] Che T M. Production of propanediols. US [P]. 4 642 394, 1987
- [7] Malshe V C, Mandlecha M V K. Production of butane 1,3-diol, propane 1,3-diol and other diols and polyols. WO [P]. 056 688, 2000
- [8] Smimons Eric M, Hartwig John F. Catalytic functionalization of unactivated primary C-H bonds directed by an alcohol [J]. *Nat.*, 2012, **483**(7 387): 70-73
- [9] Slaugh L H, Arhancet J P. Process for making 3-hydroxypropanal and 1, 3-propanediol. US [P]. 5 304 686, 1994
- [10] Powell J B, Slaugh L H, Forscher T C, *et al.* Process for preparing 1,3-propanediol. US [P]. 5 463 144, 1995
- [11] Knifton J F, James T G, Allen K D, *et al.* One-step production of 1,3-propanediol from ethylene oxide and syngas with a catalyst with a N-heterocyclic ligand. US [P]. 6 586 643 B2, 2003
- [12] Knifton J F, James T G, Slaugh L H, *et al.* One-step

- production of 1,3-propanediol from ethylene oxide and syngas with a cobalt-iron catalyst. US [P]. 7 538 061 B2, 2009
- [13] Murphy M A, Smith B L, Aguilo A, *et al.* Process for making 1,3-diols from epoxides. US [P]. 4 935 554, 1990
- [14] Briggs J R, Maher J M, Harrison A M. Catalysts and processes useful in producing 1,3-diols and/or 3-hydroxyaldehydes. US [P]. 5 210 318, 1993
- [15] Murphy M A. Process for making 1,3-diols from epoxides. US [P]. 4 873 379, 1989
- [16] Briggs J R, Maher J M, Harrison A M. Catalysts for producing 1,3-diols and/or 3-hydroxyaldehydes, and processes for making and using same. US [P]. 5 030 766, 1991
- [17] Briggs J R, Maher J M, Harrison A M. Catalysts for producing 1,3-diols and/or 3-hydroxyaldehydes, and processes for making and using same. US [P]. 5 225 387, 1993
- [18] Adkins H, Folkers K. The catalytic hydrogenation of esters to alcohols [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1931, **53**: 1 095 – 1 097
- [19] Beavers W A. Difunctional products from ethylene oxide and synthesis gas. US [P]. 4 973 741, 1990
- [20] Lee B N, Jang E J, Cho H S, *et al.* Process for preparing 3-hydroxyesters from epoxide derivatives. US [P]. 6 600 065, 2003
- [21] Kim H S, Bae J Y, Lee J S, *et al.* An efficient catalytic system for the carbomethoxylation of ethylene oxide. [J]. *Appl. Catal. A*, 2006, **301**(1): 75 – 78
- [22] Lv Z G, Wang H S, Li J, *et al.* Hydroesterification of ethylene oxide catalyzed by 1-butyl-3-methylimidazolium cobalt tetracarbonyl ionic liquid [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 2010, **36**(9): 1 027 – 1 035
- [23] Lee B N, Jung I S, Jang E J, *et al.* Process for preparing a 1,3-alkandiol from 3-hydroxyester. US [P]. 6 617 478 B2, 2003
- [24] Zhao Z K (赵正康), Cao Y (曹勇), Wang L C (王路存), *et al.* Preparation of copper based nanocatalyst for the hydrogenation of methyl 3-propionate to 1,3-propanediol. CN (中国专利) [P]. 1 911 507A, 2007
- [25] Chen J (陈静), Cui F (崔芳), Liu J H (刘建华), *et al.* Preparing of methyl 3-propionate to 1,3-propanediol. CN (中国专利) [P]. 101 020 635A, 2007
- [26] Cui F (崔芳), Chen J (陈静), Xia C G (夏春谷), *et al.* Producing 1,3-propanediol from methyl 3-hydroxypropionate. CN (中国专利) [P]. 101 195 558A, 2008
- [27] Ying Y Z, Feng K K, Lv Z G, *et al.* Study on nano copper-based catalysts for the hydrogenation of methyl 3-hydroxypropionate to 1,3-propanediol [J]. *Surf. Rev. Lett.*, 2009, **16**(3): 343 – 349
- [28] Guo Z M, Wang H S, Lv Z G, *et al.* Catalytic performance of [Bmim][Co(CO)₄] functional ionic liquids for preparation of 1,3-propanediol by coupling of hydroesterification-hydrogenation from ethylene oxide [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**(23): 3 668 – 3 672
- [29] Hatch L F, Evans T W. Process for hydrating olefinic aldehydes. US [P]. 2 434 110, 1948
- [30] Hass T, B hme G, Arntz D. Process for the preparation of 3-hydroxyalkanals. US [P]. 5 284 979, 1994
- [31] Brossmer C, Arntz D. Process for preparing 3-hydroxyalkanals. US [P]. 5 962 745, 1999
- [32] Eleuterio H S, Koch T A. Hydration of acrolein to hydracrylaldehyde. US [P]. 3 536 763, 1970
- [33] Arntz D, Wiegand N. Method for the production of 1,3-propanediol. US [P]. 5 171 898, 1992
- [34] Yamamoto H, Shindou H, Itoh H, *et al.* Process of producing hydroxyalkanal. US [P]. 5 811 591, 1998
- [35] Brossmer C, Arntz D. Process for the production of 1,3-propanediol. US [P]. 6 140 543, 2000
- [36] Unruh J D, Ryan D A, Nicolau I. Method for the manufacture of 1,3-propanediol. US [P]. 5 093 537, 1992
- [37] Haas T, Arntz D, Brand R. Process for the production of 3-hydroxyalkanals. US [P]. 5 276 201, 1994
- [38] Tsunoda T, Nomura K. Process for producing 1,3-propanediol. US [P]. 6 911 566, 2005
- [39] Hass T, Arntz D. Process for the preparation of 1,3-propanediol. US [P]. 5 364 987, 1994
- [40] Chen S C, Chu C C, Lin F S, *et al.* Modified Raney nickel catalyst and a process for preparing diols by using the same. US [P]. 5 888 923, 1999
- [41] Xu Z H (徐泽辉), Hu Z G (胡志根), Guo S Z (郭世卓), *et al.* Method for the producing 1,3-propanediol from 3-hydroxypropanal. CN (中国专利) [P]. 1 342 633A, 2002
- [42] Arhancet J P, Himelfarb P, Powell J B, *et al.* Catalyst and process for preparing 1,3-propanediol. US [P]. 5 945 570, 1999
- [43] Arhancet J P, Himelfarb P, Powell J B, *et al.* Catalyst and process for preparing 1,3-propanediol. US [P]. 6 342 464 B1, 2002
- [44] Haas T, Yu D H, Sauer J, *et al.* Process for the production of 1,3-propanediol by hydrogenating 3-hydroxypropi-

- onaldehyde. US [P]. 6 232 511 B1, 2001
- [45] Haas T, Jaeger B, Sauer J, *et al.* Two-stage process for the production of 1,3-propanediol by catalytic hydrogenation of 3-hydroxypropanal. US [P]. 6 297 408 B1, 2001
- [46] Cho Y S, Kim H Y, Cha J H, *et al.* Indium trichloride mediated intramolecular prins-type cyclization. [J]. *Org. Lett.*, 2002, **4**(12): 2 025 – 2 028
- [47] Qu Guo-hua (瞿国华). Industrial development of PTT and synthesis of 1,3-PDO[J]. *Chin. Syn. Fib. Ind.* (合成纤维工业), 2000, **23**(4): 31 – 34
- [48] Chaminand J, Djakovitch L A, Gallezot P, *et al.* Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green. Chem.* [J], 2004, **6**(8): 359 – 361
- [49] Wang K Y, Hawley M C, Deaths S J. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol via selective dehydroxylation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**(13): 2 913 – 2 923
- [50] Huang L, Zhu Y L, Zheng H Y, *et al.* Direct conversion of glycerol into 1,3-propanediol over Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ in vapor phase [J]. *Catal. Lett.*, 2009, **131**(1-2): 312 – 320
- [51] Oh J, Dash S, Lee H. Selective conversion of glycerol to 1,3-propanediol using Pt-sulfatedzirconia [J]. *Green. Chem.*, 2011, **13**(8): 2 004-2 007
- [52] Nakagawa Y, Shinmi Y, Koso S, *et al.* Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst [J]. *J. Catal.*, 2010, **272**(2): 191 – 194
- [53] Amada Y, Shinmi Y, Koso S, *et al.* Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/SiO₂ catalyst [J]. *Appl. Catal. B.*, 2011, **105**(1-2): 117 – 127
- [54] Shinmi Y, Koso S, Kubota T, *et al.* Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water [J]. *Appl. Catal. B.*, 2010, **94**(3-4): 318 – 326
- [55] Sun Quan (孙全), Chen Guo-hui (陈国辉). Study on synthesis process of 1,3-propanediol from glycerol [J]. *Chin. Mod. Chem. Ind.*, 2011, **31**(5): 53 – 56
- [56] Biebl H, Menzel K, Zeng A P. Microbial production of 1,3-propanediol [J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, **52**(3): 289 – 297
- [57] Zeng A P, Biebl H, Schlieker H, *et al.* Pathway analysis of glycerol fermentation by klebsiella pneumoniae: Regulation of reducing equivalent balance and product formation [J]. *Enzyme. Microb. Technol.*, 1993, **15**(9): 770 – 779
- [58] Ahrens K, Menzel K, Zeng A P, *et al.* Kinetic, dynamic, and pathway studies of glycerol metabolism by klebsiella pneumoniae in anaerobic continuous culture: III. enzymes and fluxes of glycerol dissimilation and 1,3-propanediol formation [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1998, **59**(5): 544 – 552
- [59] Xiu Zhi-long (修志龙). Analysis on microbial production of 1,3-propanediol[J]. *Chin. Mod. Chem. Ind.* (现代化工), 1999, **19**(3): 33 – 35
- [60] Nakamura C E, Whited G M. Metabolic engineering for the microbial production of 1,3-propanediol [J]. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2003, **14**(5): 545 – 459
- [61] Zeng A P, Sabra W. Microbial production of diols as platform chemicals: recent progresses [J]. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2011, **22**(6): 749 – 757
- [62] Biebl H, Marten S. Fermentation of glycerol to 1,3-propanediol: use of cosubstrates [J]. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 1995, **44**(1-2): 15 – 19
- [63] Papanikolaou S, Sanchez P R, Pariset B, *et al.* High production of 1,3-propanediol from industrial glycerol by a newly isolated [J]. *Clostridium Butyricum Strain. J. Biotechnol.*, 2000, **77**(2-3): 191 – 208
- [64] Xu W T, Zhong Z H, Fu S L, *et al.* Research of Influence of pH value on the fermentation of glycerol to 1,3-propanediol by klebsiella pneumoniae [J]. *Chin. Chem. Bioeng.*, 2011, **28**(8): 81 – 83
- [65] Zhang X M, Li Y, Zhu G B, *et al.* Optimization of 1,3-propanediol production by novel recombinant *Escherichia coli* using response surface methodology [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, **81**(6): 1 075 – 1 078
- [66] Papanikolaou S, Fick M, Aggelis G. The effect of raw glycerol concentration on the production of 1,3-propanediol by *Clostridium butyricum* [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2004, **79**(11): 1 189 – 1 196
- [67] Boonsongsawat T, Shotipruk A, Tantayakom V, *et al.* Solvent extraction of biologically derived 1,3-propanediol with ethyl acetate and ethanol cosolvent [J]. *Sep. Sci. Technol.*, 2010, **45**(4): 541 – 547
- [68] Hao J, Xu F, Liu H J, *et al.* Downstream processing of 1,3-propanediol fermentation broth [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, **81**(1): 102 – 108
- [69] Li S G, Tuan V A, Falconer J L, *et al.* Effects of zeolite membrane structure on the separation of 1,3-propanediol from glycerol and glucose by pervaporation [J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(5): 1 865 – 1 873
- [70] Schultz Danielle M, Wolfe John P. Disguise gets a reaction [J]. *Nat.*, 2012, **483**(7 387): 42 – 43