

文章编号: 1001-3555(2018)06-0581-13

# 生物基甘油氢解合成 1,3-丙二醇催化剂的研究进展

方伟国, 姚小兰, 杨继东, 崔芳\*

(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)

**摘要:** 1,3-丙二醇(1,3-PDO)作为聚酯单体原料有广阔的市场空间,在化妆品和医药等领域也被广泛应用.由生物基甘油选择氢解一步法合成1,3-PDO工艺被认为是一条绿色环保和高经济性的技术路线.我们在这里主要介绍了甘油氢解制备1,3-PDO催化剂的研究进展,对催化剂类型、催化剂的合成方法和工艺条件进行了归类总结;分析了多种催化剂体系的甘油氢解反应机理,指出了该反应工业化过程中存在的一些问题,并展望了今后的研究发展方向.

**关键词:** 生物基甘油; 1,3-丙二醇; 氢解反应; 反应机理; 研究进展

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

随着人类对可持续发展的关注和不断深化,可再生的生物质转变为有价值的化学品和燃料成为科学研究的热点.中国能源发展“十三五”规划中大力推动非石化能源的应用,生物质作为专项规划已经发布实施.生物柴油是以植物果实、种子、植物导管乳汁或动物脂肪油、废弃的食用油等为原料,与低碳醇经交酯化反应获得的可供内燃机使用的一种燃料;每生产9 t生物柴油约产生1 t副产物甘油,价格低廉的甘油促进其下游衍生物的技术开发,以生物质甘油为原料合成二元醇、丙烯醇、丙烯醛、丙烯酸和甘油酸等技术路线成为关注的焦点<sup>[1-2]</sup>.甘油通过脱水、加氢、氧化、酯化和微生物降解等反应可生成数以千计的下游高附加值产品,被称之为平台化合物.采用甘油合成C3含氧化学品,除原料可再生和二氧化碳零排放外,甘油富含活泼羟基易被官能团化,反应条件温和,反应过程短,与石化丙烯路线相比具有更广阔的应用前景和较高的经济效益.

1,3-丙二醇(1,3-PDO)具有低熔点、溶解性和安全性等独特的物理性质,被广泛应用于溶剂、保护剂和抗冻剂;在食品领域可作为调味剂、增稠剂、保鲜剂等;在化工、化妆品和医药等很多领域

具有非常广泛的应用,其中最主要的应用是与对苯二甲酸反应生成聚对苯二甲酸丙二醇酯(PIT).

1,3-PDO工业合成方法主要有环氧乙烷法、丙烯醛法和生物发酵法.环氧乙烷法和丙烯醛法以石油化工原料作为基础,随着石油化工资源的减少和生产成本过高,限制该技术路线的应用.生物技术在化学领域中的应用日益进步,微生物发酵法工艺已成为各国研究的焦点,生物法生产1,3-PDO条件温和,操作简单,然而关键酶活力低、1,3-PDO产量低以及菌种资源有限造成效率低下,同时发酵法工艺本身限制了其大规模生产.因此,甘油氢解生产1,3-PDO技术开始被广泛关注.大量研究者在不同催化剂体系中由甘油直接氢解得到较高的1,2-PDO,我们<sup>[3]</sup>使用Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂催化甘油氢解得到98%的1,2-丙二醇(1,2-PDO)产率,随后开展甘油氢解制备1,3-PDO技术的研发工作,在贵金属体系中取得较好的研究成果.全球范围内,甘油氢解合成1,3-PDO相比1,2-PDO的研究成果较少.甘油氢解制备1,3-PDO的催化剂活性、选择性较低和副产物种类繁多,离工业化还有一段距离,然而1,3-PDO的单程收率最高达到66%,取得显著进步.甘油氢解制备1,3-PDO反应一般采用多相催化,所有

收稿日期: 2018-09-17; 修回日期: 2018-10-19.

基金项目: 甘肃省青年科技基金(1606RJYA309); 甘肃省科技支撑计划(1604FKCA113)(The Science and Technology Foundation of Gansu Province of China for Youngs(1606RJYA309); Key Technology Research and Development Prompment of the Ministry of Science and Technology Foundation of Gansu Province of China(1606RJYA309)).

作者简介: 方伟国(1987-),男,硕士, E-mail:fangweigu0619@163.com(Fang Wei-guo(1987-), Male, Master, E-mail:fangweigu0619@163.com).

\* 通讯联系人, Tel: 0931-4968160; E-mail: cuifang@licp.cas.cn.

催化剂的共同点具有双活性,包括酸性活性中心和加氢活性中心.周昱<sup>[4]</sup>和吴从意<sup>[5]</sup>等人主要针对1,3-丙二醇的不同合成方法发表相关综述类文章,探讨不同合成工艺的优劣及发展方向;朱善辉等<sup>[2]</sup>综述了甘油氢解制备1,2-PDO、1,3-PDO、乙二醇和丙醇催化剂的研究进展,主要介绍甘油氢解1,2-PDO催化剂类型和工业化存在的问题.我们只针对甘油氢解一步法制备1,3-PDO催化剂的研究进展进行更加全面的综述,分析了多种催化体系的甘油氢解反应机理.

## 1 含可溶性酸的催化剂体系

20世纪30年代,壳牌公司<sup>[6]</sup>用硫酸作为甘油液相脱水均相催化剂; $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[7]</sup>、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ <sup>[8]</sup>、 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ <sup>[9]</sup>等多相催化剂应用于甘油气相脱水合成丙烯醛反应,由于积碳、活性组分的流失等因素造成催化剂使用寿命低,至今无法完成甘油脱水制丙烯醛工业化,但是甘油脱水反应过程的机理以及脱水活性组分的研究为以后甘油下游产品的开发奠定基础.1987年, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac}) + \text{H}_2\text{WO}_4$ 作为甘油氢解合成二元醇的催化剂,在水中1,2-PDO和1,3-PDO分别取得20%和23%的收率<sup>[10]</sup>.2000年,壳牌公司<sup>[11]</sup>使用Pt或者Rh的配合物(如醋酸铂)作为催化剂,在环丁砜和水的混合溶剂、6 MPa( $\text{CO}/\text{H}_2 = 2 : 1$ )、140 °C条件下以甲基磺酸作为助剂得到30.8%选择性的1,3-PDO.2003年,Wang等<sup>[12]</sup>对丙三醇采用甲苯磺酰化反应策略,丙三醇的两个端基-OH与苯甲醛发生缩合反应得到保护,2号位羟基在对甲苯磺酸催化下脱水,然后使用 $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ 催化剂或者Ni基催化剂加氢得到2-苯基-1,3-二氧六环,在水相中加入氢氧化钠促使2-苯基-1,3-二氧六环水解得到1,3-PDO,最终产率可达到72%,该工艺条件面临酸碱腐蚀性、反应单元过多和分离成本大等问题.2008年前, $\text{Pt}/\text{C}$ 和 $\text{Ru}/\text{C}$ <sup>[13]</sup>、雷尼镍<sup>[14]</sup>、 $\text{Cu}/\text{ZnO}_2$ <sup>[15]</sup>等类型的催化剂在甘油氢解制备1,2-PDO都表现出比较优越的催化活性.甘油氢解前期主要的研究方向是1,2-PDO的制备,随着聚对苯二甲酸二醇酯的广泛应用,合成附加值更高的1,3-PDO逐渐成为热点.

除了金属配合物和液体酸组成的催化剂体系外,甘油氢解制备1,3-PDO可采用负载型金属催化剂加液体酸作为催化剂,例如 $\text{Ru}/\text{C} + \text{HCl}/$

$\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[16]</sup>,酸性中心是由HCl和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等液体酸提供的酸性位,促使甘油脱水生成三羟基丙醛,然后加氢的到1,3-PDO,只是收率低于1%.Chaminand等<sup>[17]</sup>使用 $\text{Rh}/\text{C}$ 催化剂甘油氢解制备1,3-PDO,加入酸性助剂 $\text{H}_2\text{WO}_4$ 提高甘油的转化率以及1,3-PDO的选择性,同时对比 $\text{C}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和HY等载体对反应的影响,8 MPa、180 °C时其中 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的1,3-PDO收率最高(仅3.1%),作者还考察溶剂对反应的影响.含液体酸的催化体系在甘油氢解得到1,3-PDO反应中,活性较低,且后续成品分离和催化剂重复利用成本很高,随后研究方向逐渐转变为金属-固体酸双功能催化剂的开发.

## 2 负载型金属-固体酸双功能催化剂

甘油氢解制备1,3-PDO多相催化材料前期大量的研究主要采用金属( $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Re}$ 等)+酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HSiW}$ 、 $\text{HPW}$ 等)+载体( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ )的设计模式.甘油氢解反应分为两步,甘油脱水和不饱和键加氢.首先,甘油脱水反应机理的研究表明<sup>[18-20]</sup>,脱羟基若是发生在1号位则得到羟基丙酮,然2号位脱羟基则得到三羟基丙醛,而脱羟基发生的位置和催化剂的酸性有关,因此可通过酸性的控制来调节反应路径.Tomohisa等<sup>[16]</sup>尝试 $\text{Pt}/\text{C}$ +酸性树脂、 $\text{Rh}/\text{C}$ +酸性树脂和 $\text{Ru}/\text{C}$ +酸性树脂作为甘油氢解制备C3醇类的催化剂,考察酸性助剂对反应的影响,发现大孔树脂有利于甘油的脱水,只是脱水位置于端基,造成1,2-PDO的选择性较高,1,3-PDO的选择性低于10%.

随着无机酸和有机酸负载型催化剂在甘油氢解制备1,3-PDO反应过程中存在酸性流失和腐蚀性等问题,酸性氧化物 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 的作为脱水活性中心,如Shimao等<sup>[21]</sup>制备 $\text{Ru}/\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ 催化氢解甘油,得到28%的1,3-PDO选择性; $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 作为催化剂被用于甘油脱水合成丙烯醛反应<sup>[22]</sup>.2007年, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 被应用于甘油氢解反应<sup>[23]</sup>,1,3-PDO的收率达到24%,反应条件:170 °C,8 MPa,100 mg催化剂,3 mmol甘油,0.2 mL DMI,18 h,该反应的溶剂DMI在以后的研究过程中被水溶剂逐渐代替.

从负载的金属类型上看, $\text{Cu}$ <sup>[24]</sup>、 $\text{Ru}$ <sup>[17]</sup>、 $\text{Ir}$ <sup>[25]</sup>、 $\text{Rh}$ <sup>[26]</sup>都可被用于甘油制备1,3-PDO,近来Pt逐渐成为加氢活性组分的主流, $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{AlOOH}$ <sup>[27]</sup>最高得到66%收率的1,3-PDO,下面主要介绍甘油氢解

制备1,3-PDO的负载型金属-固体酸双功能催化剂.甘油氢解制备1,3-PDO的催化剂主要是以C、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、SBA-15等多孔材料作为载体,固体酸或者酸性金属氧化物作为酸性中心,同时担载过渡金属(如Cu、Ni等)或者贵金属(如等).这些催化剂按活性中心可分为两大类,以Cu、Ni、Co为代表的非贵金属类和以Pt、Ru、Rh等为代表的贵金属类.下面系统介绍不同活性金属中心的催化剂在甘油氢解制备1,3-PDO反应中表现出的性能.

### 2.1 负载型非贵金属-固体酸双功能催化剂

210 °C、0.54 MPa条件下,Huang等<sup>[24]</sup>使用 $\text{Cu-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 作为甘油氢解催化剂,在固定床中得到收率为26.8%的1,3-PDO,甘油在 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiW)上脱水得到三羟基丙醛,然后在Cu金属活性位上催化加氢得到1,3-PDO,反应机理在下文具体阐述.在190 °C,对比甘油脱水生成羟基丙酮(-87.4 kJ/mol)和甘油脱水生成3-羟基丙醛(-70.2 kJ/mol)的反应热以及羟基丙酮加氢(10.2 kJ/mol)和3-羟基丙醛加氢(14.1 kJ/mol)的反应热,热力学数据显示氢气的压力对产物分布有一定的影响,而水对该反应脱水过程影响较少,结合实验数据发现温度、压力、空速、浓度等条件对该反应具有显著影响.Niu Lei等<sup>[28]</sup>将Cu和MgO担载于一种稳定的Y型沸石上,200 °C、3.5 MPa  $\text{H}_2$ 、10 h条件下6%的0.2Cu-MgO/USY氢解转化83.6%甘油,得到40%的1,2-PDO选择性和19.4%的1,3-PDO选择性.

Cai Fuwei等<sup>[29]</sup>使用共沉淀法合成Co-Al催化剂,考察 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等各类助剂对甘油催化剂氢解反应的影响.B、Ce、Zr和杂多酸增加催化材料酸性强度以及金属Co的分散度促进甘油氢解,然而对于1,2-PDO和1,3-PDO的选择性的作用区别明显,B、Ce、Zr有利于1,2-PDO,而杂多酸相反,其中 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW)和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiW)显著提高1,3-PDO的选择性,分别达到18.3%和15.1%.

加氢活性组分采用非贵金属的催化材料在甘油氢解制备1,3-PDO反应中活性较低可能的原因是Cu、Ni和Co等过渡金属氢解离速度落后酸性脱羟基反应,造成二次脱水形成一元醇.Pt、Re、Rh等

贵金属相比Cu、Ni对于双键( $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ )具有更高的活性和氢解离能力,被应用于该反应催化剂的制备.

### 2.2 负载型贵金属-固体酸双功能催化剂

贵金属具有较高的加氢能力和高效的反应物的吸脱附作用,被广泛的应用于加氢反应.甘油氢解合成1,2-PDO的反应中,Cu/ $\text{SiO}_2$ <sup>[30]</sup>以及Ru<sup>[31]</sup>、Pt<sup>[32]</sup>和Pd<sup>[33]</sup>等贵金属催化剂表现出优异的催化性能,然而非贵金属作为加氢活性中心用于甘油氢解合成1,3-PDO的反应,效果不理想,贵金属作为加氢活性中心表现较好,因此Pt、Ir、Au和Rh等贵金属代替Cu、Co等非贵金属被应用于该反应的催化剂的制备.

2.2.1 Pt-固体酸双功能催化剂 铂催化剂被广泛的应用氨氧化、石油烃重整、不饱和化合物加氢等反应过程,归因于Pt具有很好的稳定性、延展性、导热和导电性,对氢气、一氧化碳等气体有较强的吸附能力,以及氢解离能力.Pt金属在甘油氢解制备1,3-PDO反应的应用被报道的较多,研究最为广泛,包括不同的载体、酸性助剂、结构和电子助剂对Pt催化剂性能的影响,以及温度、压力、溶剂等因素的反应条件优化,探索Pt原子的氢解离能力以及如W、Au等其他金属的协同作用.酸性助剂和载体是影响Pt-固体酸双功能催化剂性能最主要的两个方面,下面分别展开叙述.

2.2.1.1 酸性助剂 甘油氢解制备1,3-PDO的研究历程是伴随着酸性助剂的发展,从液体酸到固体酸,固体酸性助剂由无机酸到杂多酸,最后到酸性氧化物如 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 等,因此,首先介绍不同酸性助剂对Pt催化剂在甘油氢解的影响,酸性助剂以无机/有机酸作为酸性助剂的Pt催化剂如表1所示.Jin Ho Oh等<sup>[34]</sup>以硫化 $\text{ZrO}_2$ 作为载体,负载一定量的Pt金属,使用微型高压反应釜在不同溶剂中考察催化剂甘油氢解性能,170 °C、7.3 MPa、水溶剂条件得到62.6%的甘油转化率和19.6%的1,3-PDO选择性,而溶剂换成1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI),甘油转化率为66.5%,1,3-PDO的选择性增加至目前已知最高的83.6%,作者归因于Pt原子在S- $\text{ZrO}_2$ 表面提供大量的氢溢流和B酸位,而DMI作为溶剂促进加氢反应;DMI能被重复利用,然而反应过程产生水造成DMI不稳定,因此很难工业化.

表 1 甘油氢解负载型无机酸/有机酸-Pt 双功能催化剂

Table 1 Bifunctional catalysts supported organic/inorganic acids and Pt for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol

Catalyst	Solvent	T /°C	P /MPa	Selectivity <sub>1,3-PDO</sub> /%	Yield <sub>1,3-PDO</sub> /%	Ref.
Pt-LiSiW/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	180	5	53.6	23.3	[35]
Pt/S-ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	260	0.1	≈12	≈12	[36]
Pt-HSiW/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	200	6	40	31.2	[37]
Pt-HSiW/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	180	5	48.1	11.6	[38]
Pt-HPW/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	180	5	32.9	8.4	[38]
Pt-HPMo/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	180	5	7.8	2.1	[38]
Pt/S-ZrO <sub>2</sub>	DMI	170	7.3	83.6	55.6	[34]

Shanhui Zhu 等<sup>[39]</sup>以 Pt-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> 作为甘油液相氢解制备 1,3-PDO 催化剂, 200 °C、6 MPa 条件下得到 32.4% 收率的 1,3-PDO, 对比不同温度下 Pt/SiO<sub>2</sub> 和 Pt-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> 的催化活性和表面酸性(B、L 酸), 提出 B 酸酸性是由 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 的加入提供的, 1,3-PDO 的生成归因于 B 酸强度和加氢活性的平衡作用。不仅 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 应用于甘油氢解催化剂, HPW 和 HPMo<sup>[38]</sup> 都能被作为酸性助剂; 同时, 为了提高酸中心的稳定性以及调节催化剂表面的酸性强度, 碱性金属(Li、K、Rb 和 Cs) 替代杂多酸分子中的部分 H 原子, 最终 Pt-LiSiW/ZrO<sub>2</sub> 催化剂改性的结果最好, 在 180 °C、5 MPa 条件下得到 43.5% 的甘油转化率和 53.6% 的 1,3-PDO 选择性。无机酸或者杂多酸作为酸性助剂负载于载体提供甘油脱水反应的酸性活性中心, 催化剂的稳定性不足, 活性也有待提高; 而 DMI 作为溶剂使得 Pt/S-ZrO<sub>2</sub> 具有很高的活性很难工业化, 换做水体系后选择性大幅降低; 酸性(B/L 酸) 与反应的关联成为一个研究方向, 进一步优化催化剂需要改善酸性活性中心的提供者以及载体和双活性位的协同作用。

部分材料如活性炭、纯硅分子筛等材料表面没有酸性, 也有一些载体本身具有酸性活性位, 如 HY、酸性树脂和一些改性的分子筛。Priya 等<sup>[40]</sup> 采用氢型丝光沸石作为载体, 制备 Pt/HM 催化剂用于甘油氢解合成 1,3-PDO 的反应, 225 °C、常压得到收率为 45.1% 的 1,3-PDO, 甘油转化率达到 94.9%; 对比 HM 载体和不同 Pt 负载量催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 和红外吡啶吸附表征, 进一步了解酸性对

反应产物分布的影响发现负载 Pt 后催化剂酸量总体减少, 2%Pt 在 0.5、1、2 和 3 的催化剂中酸性总量最高, 表现出最优的选择性和转化率, 不过反应过程严重的中断链现象产生大量乙二醇。

钨不同价态的氧化物或者掺杂 W 原子合成的多孔材料具有一定的酸性, 相比无机酸或者杂多酸更加稳定, 可取代前期 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、HPW、HSiW 等作为甘油氢解的酸性助剂。2008 年, Gong Leifeng 等<sup>[23]</sup> 就开始采用 WO<sub>3</sub> 作为甘油氢解的酸性助剂, 得到 25.6% 的转化率和 21.2% 的 1,3-PDO 选择性。Arundhathi 等<sup>[27]</sup> 以处理后的勃姆石作为载体, 偏钨酸铵和氯铂酸作为钨源和铂源, 使用初湿浸渍法负载 8% (重量百分比) 的 W 和 1.8% (重量百分比) 的 Pt, 180 °C、5 MPa 条件下甘油氢解反应 12 h 测试 Pt/WO<sub>x</sub>/AlOOH 催化活性, 使用 5 次后还有 100% 的甘油转化率和 69% 的 1,3-PDO 选择性, 催化剂重复使用 10 次后得到 94% 的甘油转化率和 68% 的 1,3-PDO 选择性, 具有较好的稳定性, 作者认为该催化剂具有高选择性归功于载体表面具有大量-OH, 既能稳定 Pt 原子和 WO<sub>x</sub>, 同时加强对甘油的吸附能力; Pt/WO<sub>x</sub>/AlOOH 催化剂是目前已知 1,3-PDO 单程收率最高的催化剂, 甘油的重时空速 (WHSV) 仅 0.077 h<sup>-1</sup>, 单位质量催化剂处理能力较低, 催化活性有待进一步提高。

使用偏钨酸铵或者钨酸溶液浸渍在多孔材料表面作为酸性助剂外, 直接采用钨的氧化物作为载体或者通过 W 原子改性载体的方法具有广阔的研究前景。2012 年, Liu Longjie 等<sup>[41]</sup> 将 Pt 负载于介孔 WO<sub>3</sub> 合成 Pt/m-WO<sub>3</sub>, 相比市场普通 WO<sub>3</sub> 载体甘油

的转化率和1,3-PDO的选择性明显提高; $H_2$ 在 $m-WO_3$ 表面的Pt原子上分解成氢负离子和质子,作者认为质子和氢转移能力在此起到关键作用,归因于 $m-WO_3$ 存在大量的晶格氧缺位.上述Pt/ $m-WO_3$ 催化剂1,3-PDO收率低于10%,Wang Jia等<sup>[42]</sup>改变氧化钨的制备方法合成介孔 $WO_x$ ,直接浸渍氯铂酸,然后还原、钝化,得到Pt/ $WO_x$ 甘油氢解催化剂,甘油的转化率和1,3-PDO的选择性分别提升至58.9%和36.3%; $WO_x$ 作为载体的催化体系中比表面积和表面酸强度对反应的影响有限,而Pt的分散度和其与酸性的中心的关联起到关键作用.随后一年,Zhao等<sup>[43]</sup>在Pt/ $WO_x$ 催化剂基础上加入Au,高分散的Au减少 $WO_x$ 表面L酸的含量,同时增加B酸的含量,在温和条件下(140℃、1MPa)1,3-PDO的收率增至42%.

Fan Yiqiu等<sup>[44]</sup>合成SBA-15的过程中将极少量的W加入分子筛结构中,制备Pt/W-SBA-15甘油氢解反应催化剂,得到收率为61.5%的1,3-丙二醇;W导入SBA-15结构形成孤立四方晶型的 $WO_4$ ,W-SBA-15只表现出L酸酸性与以前甘油氢解制备1,3-PDO催化剂所需B酸活性位的研究貌似相悖,然而作者在 $H_2$ 气氛下完成Pt/W-SBA-15的异丙基苯的红外吸附,发现B酸酸性位,而He代替 $H_2$ 完成上述实验就未发现B酸,可能是 $WO_4$ 通过水解异构转变成W-OH从而形成B酸,因此B酸对甘油氢解制备1,3-PDO具有重要意义,但酸性不一定是催化剂材料本身内在具有的, $H_2$ 被Pt解离成质子和氢负离子,与L酸性的W反应形成B酸.相比直接浸渍W酸性助剂,通过掺杂W完成载体结构的改性得到高活性的甘油氢解制备1,3-PDO的催化剂,提高W原子利用率以及Pt和W的协同作用,也是以后该反应催化剂研究方向的一个新趋势.

**2.2.1.2 载体** 催化剂载体作为活性组分的骨架,支撑和分散活性组分,增加催化剂强度等作用作为负载型催化剂重要的组部分对催化性能起到十分关键的作用. $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 和 $TiO_2$ 等氧化物以及HY、SBA-15等分子筛都被用作甘油氢解制备1,3-PDO催化材料的载体,如表2所示.Gong Leifeng等<sup>[45]</sup>合成Pt/ $WO_3$ / $ZrO_2$ 甘油氢解催化材料,重点考察溶剂(DMI、水、乙醇、环丁砜)对甘油氢解反应的影响,结果表明双溶剂DMI-乙醇取得25.6%的转化率和21.2%的1,3-PDO选择性,而单一水作

为溶剂只有24.7%的转化率和25.7%的选择性;相比单一DMI作为溶剂取得32.5%转化率和15.2%的1,3-PDO选择性,以单一组分水作为溶剂由于粗甘油的性质和水溶剂的成本等优势被广泛接受,研究表明质子性溶剂有利于提高1,3-PDO的选择性.

除了 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ <sup>[46]</sup>、 $ZrO_2$ <sup>[47]</sup>等作为载体被尝试分别浸渍钨的氧化物和Pt,用于甘油氢解得到1,3-PDO的反应中; $SiO_2$ 作为结构助剂有利于提高Pt的分散度,使 $TiO_2$ - $SiO_2$ 双载体相比于单一 $TiO_2$ 具有更高的活性和选择性,除此之外Gong等<sup>[48]</sup>认为 $WO_3$ 产生的弱性B酸对于1,3-PDO的选择性发挥着重要的作用,对比150和200℃催化材料的酸性,随着温度的升高催化剂单一的B酸和整体酸性(L+B酸)都在减弱,造成1,3-DPO的选择性下降.2014年,Shanhui Zhu等<sup>[49]</sup>采用 $SiO_2$ 修饰Pt/ $WO_3$ / $ZrO_2$ ,通过形成Si-O-Zr键减小Pt尺寸以及增加四方 $ZrO_2$ 晶相比例,使W更多的以多钨酸盐形式存在,将1,3-PDO的选择性达到52%.Priya等<sup>[50]</sup>分步负载10%(重量百分比)的W和2%(重量百分比)的Pt于SBA-15,在210℃、0.1MPa条件下使用Pt/ $WO_3$ /SBA-15催化氢解甘油,得到选择性为42%的1,3-PDO,甘油的转化率也达到86%,通过 $NH_3$ -TPD、红外吡啶吸附等酸性表征以及TEM、CO-TPD等粒径测试方法,作者认为催化剂的高活性和1,3-PDO的高选择性归因于酸性和Pt的高分散度.因此,载体的形式主要包括 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 和 $TiO_2$ 等氧化物以及HY、SBA-15等分子筛单一或者双载体,其中 $WO_x$ 作为载体比较特殊,不仅作为活性组分的骨架,支撑和分散活性组分,而且还作为酸性助剂.不同的载体对于酸性助剂、Pt含量以及制备方法都存在不同的要求,但是合理的调配组分以及优化制备方法都得到较为优异的催化材料.

**2.2.2 Rh、Ru、Ir、Pd等贵金属-固体酸双功能催化剂** 除了上述Pt系列甘油氢解催化剂外,Rh、Ru、Ir、Pd等贵金属催化剂也被应用于1,3-PDO的合成.2006年,Alhanash等人将5%Ru负载于 $Cs_{2.5}H_{0.5}[PW_{12}O_{40}]$ (CsPW)一步催化甘油氢解,180℃、5MPa条件下反应10h得到选择性73.6%的1,2-PDO,没有1,3-PDO的生成,而5%Rh/CsPW催化体系中1,3-PDO和1,2-PDO的选择性分别为7.1%的65%.Tomishige团队<sup>[54]</sup>对于多元醇和醚类的氢解采用不同的贵金属和载体做了大量的

表 2 不同载体的甘油氢解负载型  $\text{WO}_x$ -Pt 双功能催化剂Table 2 Bifunctional catalysts supported  $\text{WO}_x$  and Pt on various carrier for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol

Catalyst	Solvent	T /°C	P /MPa	Selectivity <sub>1,3-PDO</sub> /%	Yield <sub>1,3-PDO</sub> /%	Ref.
Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{ZrO}_2$	MDI	190	8	75.8	31.9	[23]
Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{ZrO}_2$	DMI-Ethanol	170	5.5	45.6	29.3	[45]
Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{ZrO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	130	4	70.2	45.6	[47]
Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	180	5	15.3	50.5	[48]
Pt/ $\text{WO}_x$ / $\text{AlOOH}$	$\text{H}_2\text{O}$	180	5	100	69	[27]
Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	180	5	54.3	52	[49]
Pt/ $\text{WO}_x$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	160	5	56	61.2	[51]
Pt/ $\text{WO}_x$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	200	2	53.1	51.9	[46]
Pt/ $\text{WO}_3$ /SBA-15	$\text{H}_2\text{O}$	210	0.1	86	42	[50]
Pt/ $\text{WO}_x$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	180	5	65.4	48.2	[52]
Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{ZrO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	180	8	10.4	30.6	[53]

工作, 将 Ru、Rh、Pt 和 Pd 等贵金属负载于载体 (活性炭、 $\text{SiO}_2$  或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 催化氢解甘油, 其中 Rh/ $\text{SiO}_2$  催化剂氢解活性最高, 通过离子交换的得到的酸性大孔树脂作为酸性助剂被实验证明能提高催化剂的活性和 1,3-PDO 的选择性, 然而选择性也只有 5% 左右, 而 Ru/C 催化剂的断链产生 C1 和 C2 的醇类最为严重; 随后, 他们研究团队<sup>[55-56]</sup> 尝试一些金属氧化物 (Mo、W 和 Re 等) 作为 Rh 催化剂的酸性助剂, Rh- $\text{ReO}_x$ / $\text{SiO}_2$  (Re/Rh=0.5) 催化剂具有最高选择性的 1,3-PDO, 通过添加 Re 减少载体表面独立 Rh 组分, 从而形成大量 Rh-Re 组合结构, 使 Rh 与 Re 产生协同作用, 即使在高温、低氢压不利的条件下都能抑制 C-C 键的断链, W 和 Mo 作为 Ru/ $\text{SiO}_2$  的酸性助剂相对效果不如 Re; Tomishige 等<sup>[57-58]</sup> 使用 Ir、Re 分别作为加氢活性中心和助剂, 以  $\text{SiO}_2$  为载体合成 Ir- $\text{ReO}_x$ / $\text{SiO}_2$  甘油氢解催化剂, 在低温 120 °C、8 MPa 条件下 Re/Ir=2 的催化剂 1,3-PDO 选择性最高可达到 60%, 然而该反应需要加入一定量的硫酸 (H/Ir=1), 将液体酸替换成酸性大孔树脂或者 H-ZSM-5 也具有很高的 1,3-PDO 选择性 (40%~50%)<sup>[59]</sup>. Vanama 等<sup>[60]</sup> 采用溶胶法制备纳米 Ru/MCM-41 催化剂, 230 °C、常压条件下甘油转化率为 62%, 1,3-PDO 的选择性为 20%, 作者考察 MCM-41、 $\text{SiO}_2$  和活性炭 3 种载体对甘油氢

解反应的影响, MCM-41 表现最优. 目前看来, Pt 金属相比 Ru、Ir、Rh 和 Pd 等贵金属在甘油氢解制备 1,3-PDO 的反应中表现出的催化性能具有明显的优势.

综上所述, 催化剂制备工艺和方法、加氢中心和载体的筛选、酸性助剂的形式以及温度、压力和反应溶剂等条件的许多方向被系统性研究, 尤其酸性 (B/L 酸) 对 1,3-PDO 选择性的影响被广泛关注. 单位催化剂的活性、1,3-PDO 的选择性和使用寿命等催化性能暂时无法满足工业化, 因此进一步优化催化剂设计, 提高加氢和脱水活性的协同作用, 降低温度、压力等反应条件的要求, 继续提高催化剂的活性和稳定性.

### 3 反应机理的研究

研究者<sup>[24,46,61]</sup> 分别通过不同的催化剂体系对甘油氢解制备 1,3-PDO 机理进行探索, 反应过程分为脱水反应和加氢反应. 2004 年, Chaminand 等<sup>[17]</sup> 根据两种不同类型催化剂 (1.C、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、HY 等不同载体浸渍 Rh+钨酸; 2.Cu/Fe/Ni/Mn 等溶液) 探索甘油氢解制备二元醇的反应机理, 如图 1 所示. 在钨酸作为酸性助剂的体系中, 甘油氢解的反应按照路线一进行, 甘油的  $\alpha$ -OH 吸附质子后脱水得到羟基丙酮, 然后加氢得到 1,2-PDO; 若是  $\beta$ -OH 吸附质

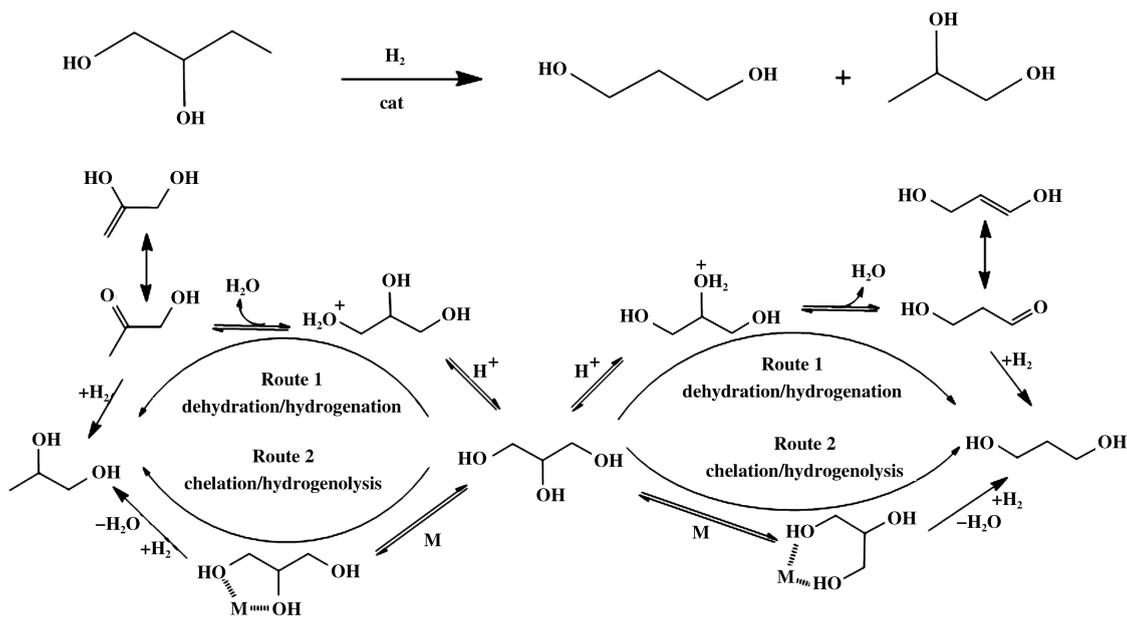


图 1 甘油氢解合成 1,2-PDO 和 1,3-PDO 的反应机理 [17]

Fig.1 Mechanism of glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol and 1,3-propanediol [17]

子, 脱水得到的是 3-羟基丙醛, 再加氢得到 1,3-PDO. 当反应体系中不存在液体酸性, 而是金属离子 (Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 等) 时, 甘油氢解的反应对应两种路径, 一种情况是与两个端基螯合, 然后氢解得到 1,3-PDO; 另外一种则是金属与一个端基的羟基以及 β-OH 螯合, 氢解得到 1,2-PDO.

Huang 等 [24] 采用 Cu/H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> 直接催化甘油氢解得到 1,3-PDO, 考察 STA/SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、STA/SiO<sub>2</sub> 载体对反应的影响, 结合产物的分布探索甘油氢解的反应机理, 如图 2 所示. 与 Chaminand J 的理论类似, 甘油到 1,3-PDO 经历酸性位脱水, 金属催化加氢; 作者认为甘油在

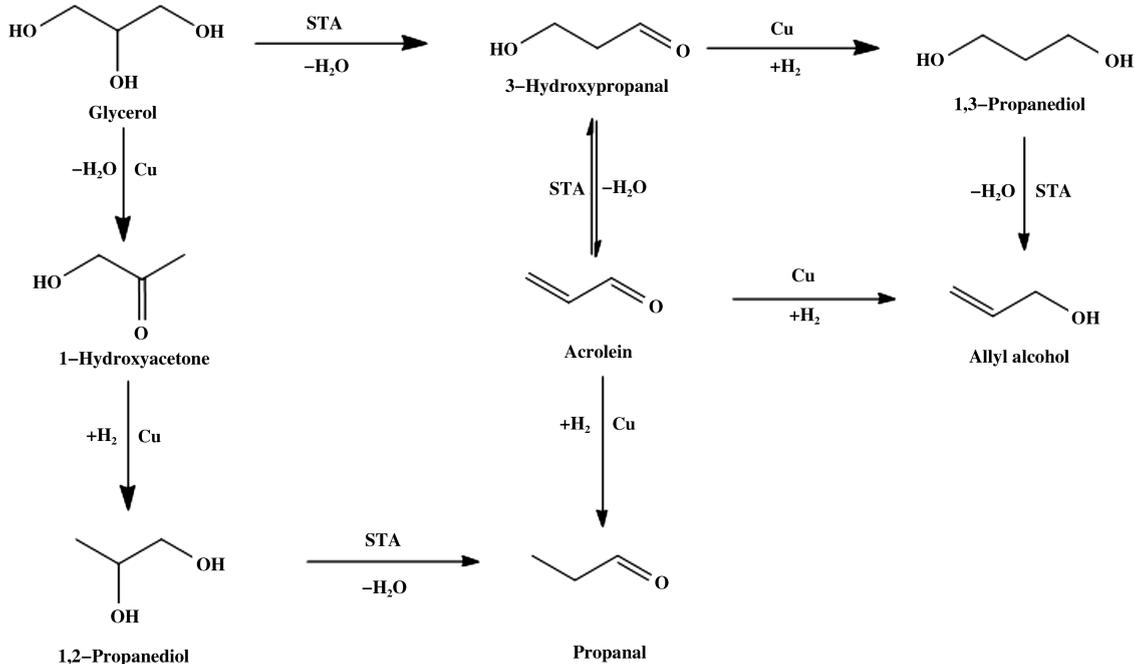


图 2 Cu/H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化氢解甘油的反应机理 [24]

Fig.2 Mechanism of glycerol hydrogenolysis over Cu/H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysis [24]

Cu 上发生脱水, 然后在加氢得到 1,2-PDO; 1,2-PDO 和 1,3-PDO 会继续发生脱水分别得到丙醛和丙烯醇。

不同与上面描述甘油脱水得到羟基丙酮的路径, Alhanash 等<sup>[62]</sup>合成强 B 酸性的  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

(CsPW) 催化剂研究甘油脱水制备丙烯醛的机理, 其中脱水反应都是发生在酸性表面, 催化剂表面酸性(B 酸和 L 酸) 直接影响反应路径以及材料表面得失质子的方式和吸附位置, 改变甘油脱水的反应方向, 如图 3 所示. B 酸催化材料主要吸附甘

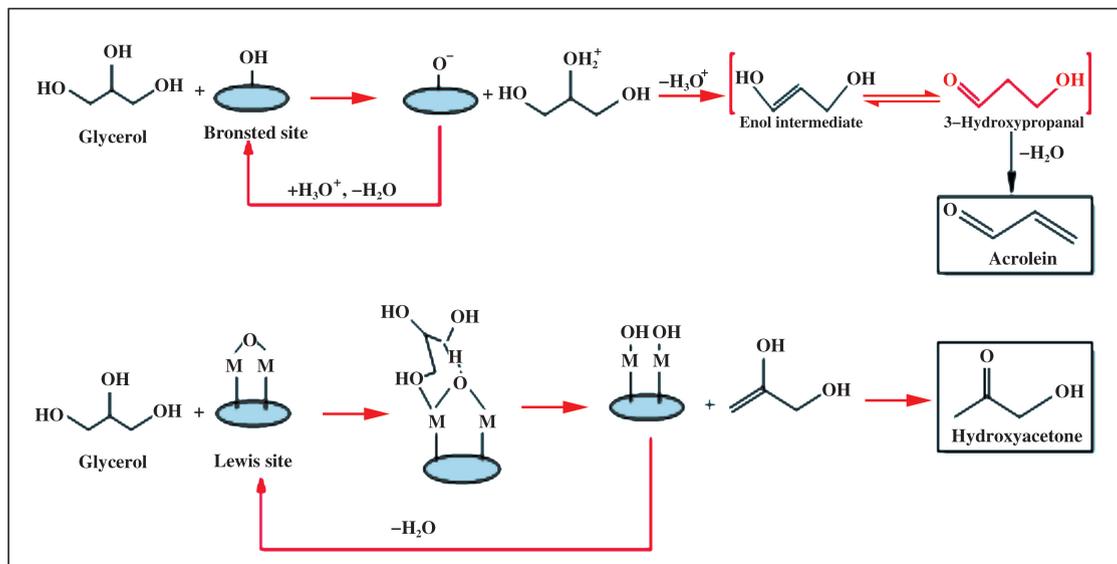


图 3 Bronsted 酸和 Lewis 酸的甘油脱水反应机理<sup>[62]</sup>

Fig.3 Mechanism of glycerol dehydration on Bronsted/Lewis acid sites<sup>[62]</sup>

油的 2 号位进行质子转移, 脱水形成不稳定过渡态再发生分子重排生成羟基丙醛, 脱 1 分子水合成丙烯醛. 催化材料 L 酸性位的强吸电子性使材料表面具有很强的吸附端羟基能力, 引起甘油失去端基质子, 再进行重排反应生成羟基丙酮. 根据上述的机理, 羟基丙酮和三羟基丙醛都是在酸性位发生脱水, 而非在金属位发生脱水.

García-Fernández 等<sup>[46]</sup>在  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂体系中研究甘油氢解制备 1,3-PDO 反应机理, 认为酸性影响脱水路径与 Alhanash A 的观点类似, B 酸促使甘油脱水生成三羟基丙酮, 然后进一步反应得到 1,3-PDO. 在此过程中, 载体表面不同活性位发生两个反应,  $\text{WO}_x$  与甘油端基羟基发生脱水, 同时  $\text{H}_2$  被 Pt 解离成  $\text{H}^+$  和  $\text{H}^-$ ; 然后 2 号位脱羟基形成碳正离子, 进而与解离出来的  $\text{H}^-$  形成  $[\text{WO}_x-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2]$ ; 最后,  $\text{H}^+$  和  $[\text{WO}_x-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2]$  反应得到结构更加稳定的 1,3-PDO. 从上面的机理过程中, 可发现甘油氢解得到 1,3-PDO 反应的关键: 1)  $\text{H}_2$  的解离和传递速率; 2)  $\text{WO}_x$  对甘油的吸附能力和吸附

位置. 然而, 作者未能解释清楚  $\text{WO}_x$  和水的催化过程有效循环, 在此过程中作者认为有 3 次脱水, 因此催化反应体系并不平衡.

Fan 等<sup>[44]</sup>对  $\text{Pt}/\text{W}-\text{SBA}-15$  催化材料进行酸性表征, 发现表面只是存在 L 酸与前期甘油氢解的 B 酸理论相悖, 然而深入研究发现, 催化材料在氢气气氛下与酸性中心反映改变了表面酸性. 与 S. García-Fernández 的理论类似,  $\text{WO}_x-\text{OH}$  先与脱端基的羟基脱水, 再脱中间的羟基, 这个过程脱掉 2 分子水; 然而与其观点不同的是, 作者解释了水作为溶剂的关键作用, 反应过程不仅脱水, 还存在水合反应, 总共产生 1 分子水.

综上所述, 对于甘油氢解制备 1,3-PDO 反应机理的研究目前也只是在初级阶段, 未能有充足的证据来解释反应路径, 同时不同催化剂体系的差异性也加大研究难度, 过渡态极其不稳定, 很难被检测到, 因此采用同位素标记、软件模拟等研究手段结合核磁和 XPS 等表征技术对反应机理进一步研究.

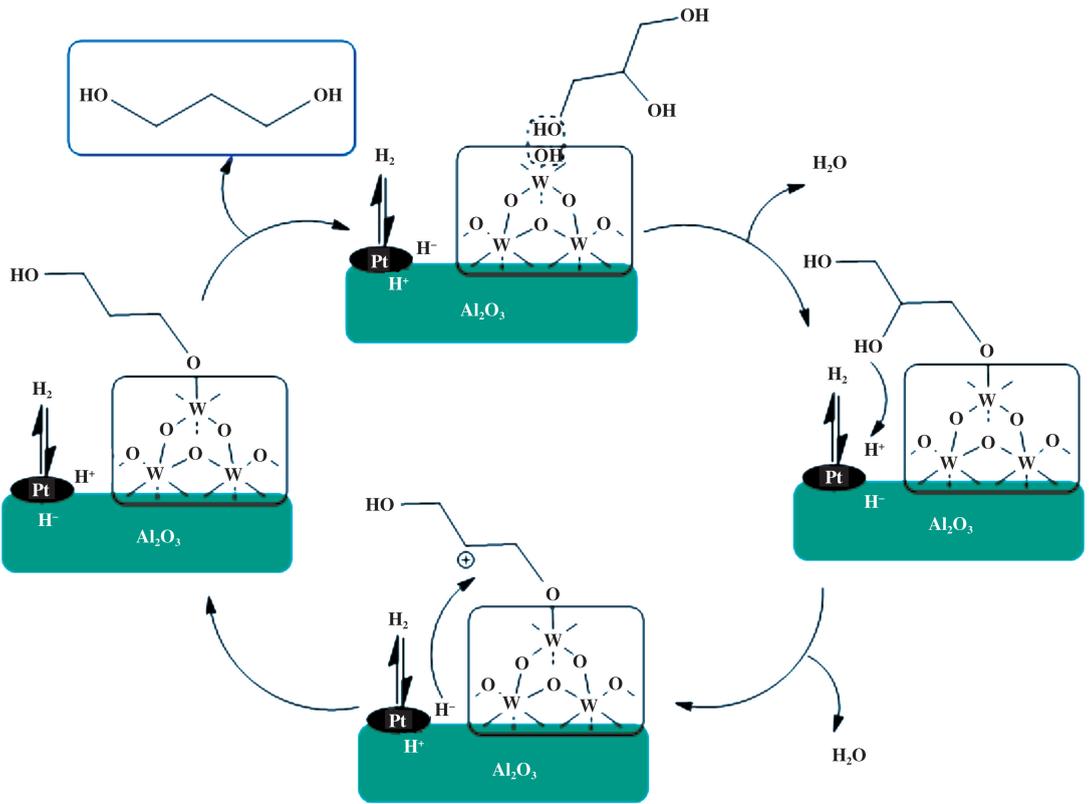


图 4 Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化甘油氢解合成 1,3-PDO 的反应机理<sup>[46]</sup>

Fig.4 Mechanism of glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[46]</sup>

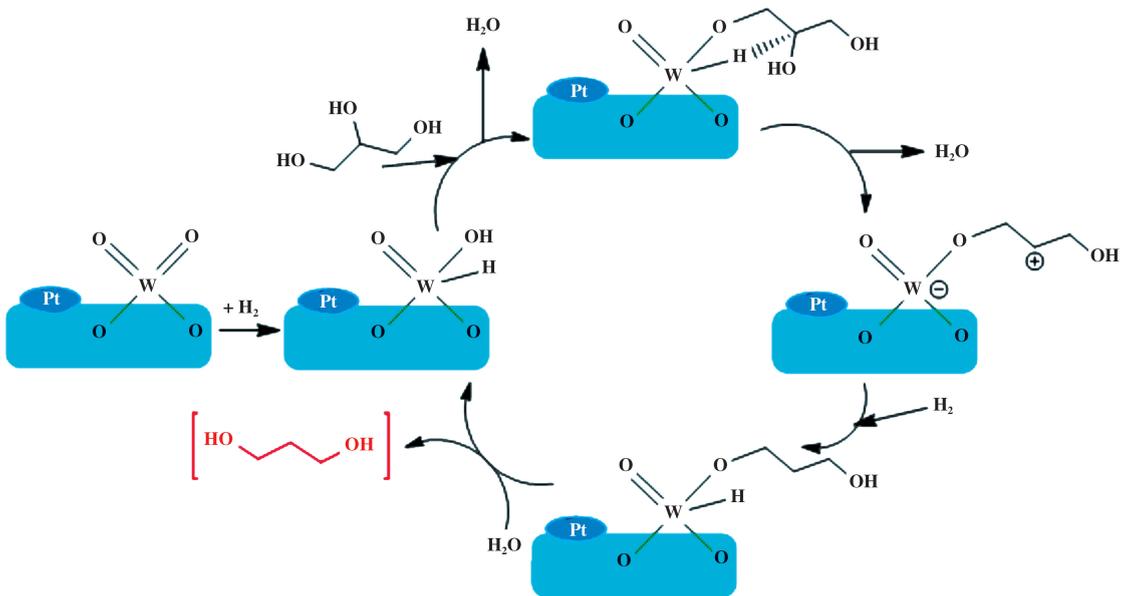


图 5 Pt/W-SBA-15 催化甘油氢解合成 1,3-PDO 的反应机理<sup>[44]</sup>

Fig.5 Mechanism of glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Pt/W-SBA-15<sup>[44]</sup>

## 4 结语

在此文章中,针对甘油氢解制备1,3-PDO研究的发展以及不同类型的催化剂总结,对该反应机理的研究结果进行整理.甘油作为可再生的生物质能源具有广泛的应用前景,而1,3-PDO作为附加值最高的下游产品被广泛重视,1,3-PDO的单程收率能达到60%以上,然而甘油氢解制备1,3-PDO的催化剂目前仍无法满足工业化的需求,单位催化剂的效能较低,使用寿命还需进一步研究;该反应的反应机理的研究成果较少,对催化剂合成以及反应条件的优化的指导作用无法得到满足,因此该研究还有很广阔的发展空间.最近甘油氢解反应催化材料的研究方向集聚于 $WO_x$ 结构对反应的影响、Pt原子与 $WO_x$ 酸性的关联以及Pt和载体对氢溢流的作用,而催化剂材料的发展方向逐渐由简单挑选不同的载体、酸性助剂等方式改变为创新性的材料和制备方法,如W-SBA、 $WO_x$ 等载体,希望通过新型催化剂的合成走通生物基甘油直接氢解合成1,3-PDO反应的工业化道路.

致谢:

感谢甘肃省青年基金(1606RJYA309)和甘肃省科技支撑计划(1604FKCA113)的支持.

参考文献:

- [1] a. Zhou C C, Beltrami J N, Fan Y, *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**(3): 527-549.  
b. Wang Xiao-li(王晓丽), Wu Gong-de(吴功德), Liu Xian-feng(刘献锋), *et al.* Selective oxidation of glycerol to glyceric acid catalyzed by supported nanosized Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(负载型纳米Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化甘油氧化合成甘油酸) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 334-340.
- [2] Zhu Shan-hui(朱善辉), Wang Jian-guo(王建国), Fan Wei-bin(樊卫斌). Advances in catalytic hydrogenolysis of glycerol to fine chemicals(甘油催化氢解制备精细化学品的研究进展) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2016, **32**(1): 85-97.
- [3] Cui Fang(崔芳), Chen Jing(陈静), Xia Chun-gu(夏春谷), *et al.* Performance of glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over nano-CuO/SiO<sub>2</sub> catalyst(纳米CuO/SiO<sub>2</sub>催化剂在甘油加氢制备1,2-丙二醇反应中的性能) [J]. *Chem Ind Eng Pro (China)* (化工进展), 2010, **2010**(S1): 182-186.
- [4] Zhou Yu(周昱), Yao Jie(姚洁), Wang Gong-ying(王公应). Advanced progress in the synthesis of 1,3-propanediol(1,3-丙二醇合成工艺研究进展) [J]. *Nat Gas Ind* (天然气化工), 2006, **2006**(01): 66-74.
- [5] Wu Cong-yi(吴从意), Chen Jing(陈静). Research progress in preparation of 1,3-propanediol(1,3-丙二醇制备研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(3): 276-283.
- [6] Groll H P A, George H. Process of converting a polyhydric alcohol to a carbonyl compound, US [P], 73266034A, 1936.
- [7] Haas T, Neher A, Arntz D, *et al.* Process for the simultaneous production of 1,2- and 1,3-propanediol, US [P], 5426249, 1995.
- [8] Chai S, Wang H, Liang Y, *et al.* Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol [J]. *Appl Catal A*, 2009, **353**(2): 213-222.
- [9] Lauriol-Garbey P, Loridant S, Bellière-Baca V, *et al.* Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Improvement of selectivity and stability by doping with SiO<sub>2</sub> [J]. *Catal Commun*, 2011, **16**(1): 170-174.
- [10] Che T M, Westfield N J. Production of propanediols, US [P], 4642394, 1987.
- [11] Drent E, Jager W W. Hydrogenolysis of glycerol, US [P], 6080898, 2000.
- [12] Wang K, Hawley M C, DeAthos S J. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol via selective dehydroxylation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**: 2913-2923.
- [13] Miyazawa T, Koso S, Kunimori K, *et al.* Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin [J]. *Appl Catal A*, 2007, **318**: 244-251.
- [14] Feng Jian(冯建), Yuan Mao-lin(袁茂林), Chen Hua(陈华), *et al.* Research and application of glycerol hydrogenolysis(甘油催化氢解的研究与应用) [J]. *Chem Ind Eng Pro* (化学进展), 2007, **17**(5): 651-658.
- [15] Balaraju M, Rekha V, Sai Prasad P S, *et al.* Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-ZnO catalysts [J]. *Catal Lett*, 2008, **126**(1): 119-124.
- [16] 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 mecha-

- nism[J]. *J Catal*, 2006, **240**: 213–221.
- [17] Chaminand J, Djakovitch L A, Gallezot P, *et al.* Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts [J]. *Green Chem*, 2004, **6**(8): 359–361.
- [18] Ott L, Bicker M, Vogel H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water a new chemical process for acrolein production [J]. *Green Chem*, 2006, **8**: 214–220.
- [19] Tsukuda E, Sato S, Takahashi R, *et al.* Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1349–1353.
- [20] Chai S H, Wang H P, Liang Y, *et al.* Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol [J]. *Green Chem*, 2007, **9**: 1130–1136.
- [21] Shimao A, Koso S, Ueda N, *et al.* Promoting effect of Re addition to Rh/SiO<sub>2</sub> on glycerol hydrogenolysis [J]. *Chem Lett*, 2009, **38**(6): 540–541.
- [22] Liu Q, Zhang Z, Du Y, *et al.* Rare earth pyrophosphates: Effective catalysts for the Production of acrolein from vapor-phase dehydration of glycerol [J]. *Catal Lett*, 2009, **127**(3): 419–428.
- [23] Kurosaka T, Maruyama H, Naribayashi I, *et al.* Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1360–1363.
- [24] Huang L, Zhu Y, Zheng H, *et al.* Direct conversion of glycerol into 1,3-propanediol over Cu-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> in vapor phase [J]. *Catal Lett*, 2009, **131**: 312–320.
- [25] 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.
- [26] Shinmi Y, Koso S, Kubota T, *et al.* Modification of Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water [J]. *Appl Catal B*, 2010, **94**(3): 318–326.
- [27] Arundhathi R, Mizugaki T, Mitsudome T, *et al.* Highly selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a boehmite-supported platinum/tungsten catalyst [J]. *Chem Sus Chem*, 2013, **6**(8): 1345–1347.
- [28] Niu L, Wei R, Yang H, *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over Cu-MgO/USY catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**: 2230–2235.
- [29] Cai F, Song X, Wu Y, *et al.* Selective hydrogenolysis of glycerol over acid-modified Co-Al catalysts in a fixed-bed flow reactor [J]. *ACS Sustainable Chem & Eng*, 2018, **6**(1): 110–118.
- [30] Huang Z, Cui F, Kang H, *et al.* Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(15): 5090–5099.
- [31] Raju G, Devaiah D, Reddy P S, *et al.* Hydrogenolysis of bioglycerol to 1,2-propanediol over Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts: Influence of CeO<sub>2</sub> characteristics on catalytic performance [J]. *Appl Petrochem Res*, 2014, **4**(3): 297–304.
- [32] Montes V, Boutonnet M, Järäs S, *et al.* Selective transformation of glycerol into 1,2-propanediol on several Pt/ZnO solids: Further insight into the role and origin of catalyst acidity [J]. *Catal Today*, 2015, **257**: 246–258.
- [33] Li Y, Liu H, Ma L, *et al.* Glycerol hydrogenolysis to propanediols over supported Pd-Re catalysts [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(11): 5503–5512.
- [34] Oh J, Dash S, Lee H. Selective conversion of glycerol to 1,3-propanediol using Pt-sulfated zirconia [J]. *Green Chem*, 2011, **13**: 2004–2007.
- [35] Zhu S, Gao Z, Zhu Y, *et al.* Alkaline metals modified Pt-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol [J]. *Appl Catal B*, 2013, **140/141**: 60–67.
- [36] Priya S S, Kumar V P, Kantam M L, *et al.* Vapour-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over supported Pt catalysts: The effect of supports on the catalytic functionalities [J]. *Catal Lett*, 2014, **144**: 2129–2143.
- [37] Zhu S, Zhu Y, Hao S, *et al.* Aqueous-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> [J]. *Catal Lett*, 2012, **142**: 267–274.
- [38] Zhu S, Qiu Y, Zhu Y, *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids [J]. *Catal Today*, 2013, **212**: 120–126.
- [39] Zhu S, Zhu Y, Hao S, *et al.* One-step hydrogenolysis of glycerol to biopropanols over Pt-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Green Chem*, 2012, **14**: 2607–2616.
- [40] Priya S S, Bhanuchander P, Kumar V P, *et al.* Platinum supported on H-Mordenite: A highly efficient catalyst for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol [J]. *ACS Sustainable Chem & Eng*, 2016, **4**: 1212–1222.
- [41] Liu L, Zhang Y, Wang A, *et al.* Mesoporous WO<sub>3</sub> supported Pt catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol [J]. *Chin J Catal*, 2012, **33**(8): 1257–1261.

- [42] Wang J, Zhao X, Lei N, *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol under Low hydrogen pressure over  $\text{WO}_x$ -supported single/pseudo-single atom Pt catalyst [J]. *Chem Sus Chem*, 2016, **9**: 784–790.
- [43] Zhao X, Wang J, Yang M, *et al.* Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol manipulating the frustrated lewis pairs by introducing gold to Pt/ $\text{WO}_x$  [J]. *Chem Sus Chem*, 2017, **10**: 819–824.
- [44] Fan Y, Cheng S, Wang H, *et al.* Nanoparticulate Pt on mesoporous SBA-15 doped with extremely low amount of W as a highly selective catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol [J]. *Green Chem*, 2017, **19**: 2174–2183.
- [45] Gong L, Lu Y, Ding Y, *et al.* Solvent effect on selective dehydroxylation of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/ $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2009, **30**(12): 1189–1191.
- [46] Garcia-Fernandez S, Gandarias I, Requies J, *et al.* New approaches to the Pt- $\text{WO}_x$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol [J]. *J Catal*, 2015, **323**: 65–75.
- [47] Qin L, Song M, Chen C. Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/ $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts in fixed-bed reactor [J]. *Green Chem*, 2010, **12**: 1466–1472.
- [48] Gong L, Lu Y, Ding Y, *et al.* Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/ $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  catalyst in aqueous media [J]. *Appl Catal A*, 2010, **390**: 119–126.
- [49] Zhu S, Gao X, Zhu Y, *et al.*  $\text{SiO}_2$  promoted Pt/ $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol [J]. *Appl Catal B*, 2014, **158/159**: 391–399.
- [50] Priya S S, Kumar V P, Kantam M L, *et al.* High efficiency conversion of glycerol to 1,3-propanediol using a novel platinum-tungsten catalyst supported on SBA-15 [J]. *Ind & Eng Chem Res*, 2015, **54**: 9104–9115.
- [51] Zhu S, Gao X, Zhu Y, *et al.* Promoting effect of  $\text{WO}_x$  on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt- $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2015, **398**: 391–398.
- [52] Wang J, Lei N, Yang C, *et al.* Effect of promoters on the selective hydrogenolysis of glycerol over Pt/W-containing catalysts [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**: 1513–1519.
- [53] Zhou W, Zhao Y, Wang S, *et al.* The effect of metal properties on the reaction routes of glycerol hydrogenolysis over platinum and ruthenium catalysts [J]. *Catal Today*, 2017, **298**: 2–8.
- [54] Furikado I, Miyazawa T, Koso S, *et al.* Catalytic performance of Rh- $\text{SiO}_2$  in glycerol reaction under hydrogen [J]. *Green Chem*, 2007, **9**: 582–588.
- [55] Koso S, Watanabe H, Okumura K, *et al.* Comparative study of Rh- $\text{MoO}_x$  and Rh- $\text{ReO}_x$  supported on  $\text{SiO}_2$  for the hydrogenolysis of ethers and polyols [J]. *Appl Catal B*, 2012, **111/112**: 27–37.
- [56] Shinmi Y, Koso S, Kubota T, *et al.* Modification of Rh/ $\text{SiO}_2$  catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water [J]. *Appl Catal B*, 2010, **94**(3): 318–326.
- [57] Amada Y, Watanabe H, Tamura M, *et al.* Structure of  $\text{ReO}_x$  clusters attached on the Ir metal surface in Ir- $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$  for the hydrogenolysis reaction [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(44): 23503–23514.
- [58] Amada Y, Shinmi Y, Koso S, *et al.* Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir- $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst [J]. *Appl Catal B*, 2011, **105**: 117–127.
- [59] Nakagawa Y, Ning X, Amada Y, *et al.* Solid acid cocatalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir- $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$  [J]. *Appl Catal A*, 2012, **433/434**: 128–134.
- [60] Vanama P K, Kumar A, Ginjupalli S R, *et al.* Vapor-phase hydrogenolysis of glycerol over nanostructured Ru-MCM-41 catalysts [J]. *Catal Today*, 2015, **250**: 226–238.
- [61] Tamura M, Amada Y, Liu S, *et al.* Promoting effect of Ru on Ir- $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst in hydrogenolysis of glycerol [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **388/389**: 177–187.
- [62] Alhanash A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt [J]. *Appl Catal A*, 2010, **378**(1): 11–18.

## Research Progress of Catalysts in Hydrogenolysis of Bioglycerol to 1,3-Propanediol

FANG Wei-guo, YAO Xiao-lan, YANG Ji-dong, CUI Fang\*

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** 1,3-propanediol as an important polyester raw material has a broad market space, and is also widely used in cosmetics and medicine. One-pot selective hydrogenolysis of biomass-derived glycerol is regarded as a green and economic technology route for the production of 1,3-propanediol. This review focused on the development of catalysts in the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. The type of the catalysts used in this reaction and their synthetic methods and process conditions were summarized. Reaction mechanisms of glycerol deoxygenation to 1,3-propanediol in different catalyst systems were analyzed. The problems existed in the process of industrialization of this reaction and some prospects were also pointed out.

**Key words:** bio-glycerol; 1,3-propanediol; hydrogenolysis; reaction mechanism; research advance

=====

### 《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 30.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。