

1, 3-丙二醇的进展与应用前景

王姣然

辽宁工程技术大学安全科学与工程学院, 辽宁 葫芦岛 125105

摘要: 1, 3-丙二醇 (1, 3-Propanediol, 简称 1, 3-PDO) 是一种重要的有机化工原料, 以其独特的性质和广泛的应用前景备受关注。本文综述了 1, 3-丙二醇的制备方法, 包括其传统的石化工艺和近年来发展的生物基生产方法。特别是在生物基生产方面, 利用微生物发酵技术生产 1, 3-PDO 已成为一个重要的研究方向, 其具有显著的环境优势。接着, 本文对 1, 3-丙二醇在应用、能源、医药领域方面的潜力进行了探讨。

关键词: 1, 3-丙二醇; 制备方法; 应用领域; 研究进展; 应用前景

1 引言

从 1, 3-丙二醇 (1, 3-PDO) 是一种有机化合物, 具有两个羟基的线性分子结构。目前, 常用的合成方法包括生物法、化学法和生物化学法。其中, 生物法通过微生物发酵或酶催化反应获得 1, 3-丙二醇, 具有环境友好、高效和可持续的特点。化学法则是通过化学反应将合适的起始原料转化为 1, 3-丙二醇。生物化学法则是结合了生物法和化学法的优点, 通过生物催化反应和化学转化实现 1, 3-丙二醇的合成。在工业和科研领域中, 1, 3-丙二醇及其衍生物广泛应用于聚合物、化工、医药、能源等领域。随着科学技术的不断发展, 1, 3-丙二醇的研究越来越受到人们的关注。本文旨在综述 1, 3-丙二醇的研究进展, 并对 1, 3-丙二醇在生物可降解材料、能源、医药和化妆品等领域的应用前景进行探讨。

1 1, 3-丙二醇的制备方法

1.1 甘油氢解法

甘油氢解制备 1, 3-丙二醇是获取 1, 3-丙二醇最为绿色的手段^[1]。该方法利用催化剂引发的氢解反应, 使甘油中的羟基与氢气发生反应, 生成 1, 3-丙二醇作为主要产物。甘油氢解法制 1, 3-丙二醇的反应见图一^[2]。该反应往往伴随着一些副反应, 如甲醇和乙醇的生成。因此需通过改变催化剂和反应条件, 以及添加特定的助剂来控制这些副反应, 以此提高 1, 3-丙二醇的选择性。甘油氢解法在高温高压条件下进行, 常见的催化剂包括是 Pt-WO_x 基催化剂, Ir-Re 基催化剂, Pt-杂多酸催化剂, 双金属催化剂以及其他非贵金属催化剂^[3]。由于甘油氢解反应需要高温高压条件, 催化剂的稳定性是一个重要的研究方向。近年来, 我国持续对 1, 3-丙二醇展开深入研究, 通过向 Pt-W 催化剂中加 Ru, 向载体中引入 Pt 等金属等的方式, 旨在实现更高产率和选择性的 1, 3-丙二醇制备^[4]。不同催化剂的催化活性如图二所示。

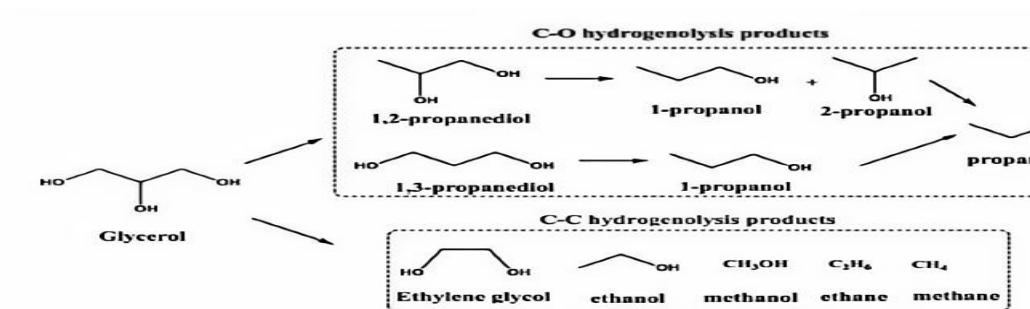


图 1 甘油氢解法制 1,3-丙二醇

催化剂	反应条件	甘油转化率 (%)	选择性	
			1,2-丙二醇 (%)	1,3-丙二醇 (%)
Cu/ZrO ₂	240℃, 2 MPa	79	95	—
2Cu-6WO ₃ -TiO ₂	180℃, 3.5 MPa	12.7	27.6	32.3
Co/MgO	200℃, 2 MPa	44.8	42.2	—
Ce-Ni/SBA	200℃, 2.4 MPa	51	29	—
2Pt-1Ru/30WO ₃ /Al ₂ O ₃	170℃, 9 MPa	37.8	21.8	55.5
2Pt-1Ru/30WO ₃ /Al ₂ O ₃	170℃, 9 MPa	52.1	15	52.6
Pt/20(W+Al)-SBA-15	160℃, 6 MPa	66	—	50
Pt/γ-TiO ₂ + WO ₃ /γ-TiO ₂	150℃, 4 MPa	97.8	0.6	46.9
Pt-WO ₃ /SiO ₂ -10Al ₂ O ₃	210℃, 0.6 g catalyst	53	5.7	24.3
Pt-20 WO ₃ /SAPO-34	210℃, 0.6 g catalyst	48	11.4	18.8
3PtWZrTi-600	140℃, 5 MPa	73.8	1	34.4
Pt/0.1Al-WO ₃	160℃, 3 MPa	79	1.4	40.6
Ir-ReO ₃ /H-ZSM-5	220℃, 4 MPa	14.9	11	19

图 2 不同催化剂的催化活性

1.2 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见图三^[5]：

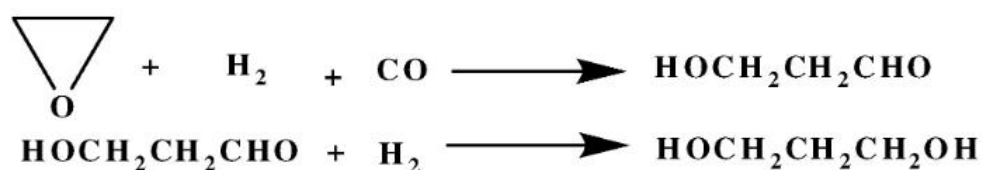


图 3 环氧乙烷羰基化法制 1,3-丙二醇

目前，该合成路线分一步法和两步法^[6]，其中一步法的三羟基丙醛（3-HPA）含量较高，对后续 1,3-PDO 精制带来困难，影响 1,3-PDO 的质量，进而导致下游聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）不合格；而壳牌公司于 1999 年建成 7.2 万 t/a 的两步法制 1,3-PDO 装置，但该方

法生产设备和催化剂等成本较高，不仅需要大量能源支持反应过程，而且会产生大量的废水、废气和废渣，对环境造成一定污染。同时会产生一些副产物，如苯甲醛、乙醛等。这些副产物对于 1,3-丙二醇的纯度有一定的影响，需要加入额外的处理步骤以提高 1,3-丙二醇

的纯度。目前，该装置现已停产。

1.3 生物发酵法

近年来，葡萄糖生物发酵法制备 1,3-丙二醇（1,3-PDO）的研究已取得显著进展。该过程涉及微生物菌种的改造。通过对自然界中菌株的筛选和基因工程的改造，Zhang 等^[7]通过培养的突变菌株 SerC R 42W/ R 77W 在分批加料发酵时 1,3-PDO 的生产效率达到 3.03g/L，比标准菌株效率提高 13 倍^[6]。此外，最成功的案例是杜邦公司和 Genencor 公司开发出一种重组大肠杆菌，这种大肠杆菌可以产生 135 g/L 1,3-PDO^[8]。另外，潘等^[9]通过以甘油为例对发酵过程的优化，显著提高了其生产性能。随着葡萄糖生物发酵法的不断进步，该法制 1,3-PDO 正逐渐向

产业化迈进。总之，利用微生物发酵技术，将葡萄糖或其他糖类转化为 1,3-丙二醇。此方法具有环保、可持续的优点，但目前尚未成熟。

2 1,3-丙二醇的性质与应用领域

2.1 生物可降解材料

1,3-丙二醇作为一种重要的化工原料，在生物可降解材料领域具有广泛的应用。1,3-丙二醇与聚己内酯、聚乳酸等生物可降解聚合物共聚，可制备具有良好生物相容性和生物降解性的材料。在催化剂存在下，对苯二甲酸二甲酯（DMT）和 1,3-PDO 反应生成对苯二甲酸双-3-羟丙酯（BHPT）和甲醇，然后将 BHPT 进行缩聚反应生成 PTT，并在反应后除去副产物甲醇，反应式见图四^[10]：

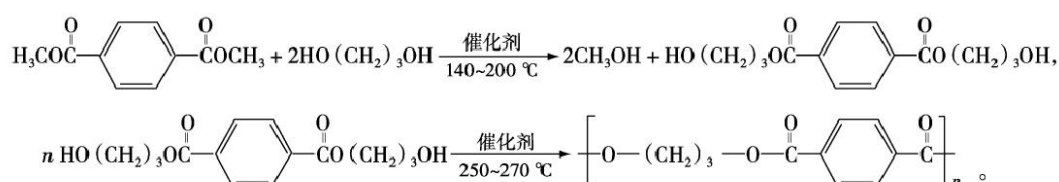


图 4 对苯二甲酸二甲酯（DMT）与 1,3-PDO 反应

这种材料具有较高的强度、刚度和耐疲劳性等机械性能，广泛应用于汽车、电子、医疗等领域，并且是一种可回收利用的材料，符合可持续发展的理念。此外，1,3-PDO 不但可以与其他单体共聚，制备生物可降解纤维和纺织品，如 PLA-PDO 共聚物纤维，而且可以用于制备生物降解塑料袋、衣物等。

2.2 能源

1,3-PDO 可以通过微生物发酵或化学合成等方法生产，是一种可再生的生物质原料。将 1,3-PDO 与其他生物质原料如甘油、油脂等混合后，可以制备出高效的生物柴油。这种生物柴油具有良好的燃烧性能和环保性能，是一种可持续的替代品。此外，1,3-PDO 不仅可以作为燃料添加剂，提高燃料的燃烧效率，而且可以用作生物柴油和生物乙醇的原料。通过酵母发酵或化学反应，1,3-PDO 还可以转化为乙醇或其他燃料，用于替代传统的石化燃料，减少对化石燃料的依赖。由于 1,3-PDO 具有良好的

润滑性能，因而可用于制备环保型润滑剂。与传统的石化润滑剂相比，1,3-PDO 润滑剂更加环保，能够降低对环境的污染，并且在高温和高压条件下仍然保持稳定性能。1,3-PDO 也可以被用作燃料电池的氧化剂或还原剂。它可以通过氧化反应产生电流，并与氢气或其他还原剂反应释放能量，从而实现能源的转化和利用。另外，1,3-PDO 还可以用作储能材料，通过其化学结构进行电化学充放电反应。这种应用可能涉及到超级电容器、储能电池等设备，有助于提高能源储存的效率和可持续性。

2.3 医药

1,3-丙二醇及其衍生物在医药领域具有广泛的应用。1,3-PDO 可用来生产西布曲明减肥药和维生素 H^[10]。由于 PDO 具有良好的生物相容性和可降解性，可以作为一种优良的药物载体。此外，PDO 可以与其他单体共聚，制备出载有药物的生物可降解聚合物，这些聚合物可以被注射或口服，帮助药物缓慢释放并提

高药效。另外,还可以用于制备各种医用材料,如骨修复材料、脊柱融合材料、缓释药物材料等。这些材料可以帮助人体恢复功能,并且具有良好的生物相容性,能够逐渐被人体代谢和吸收。而且,1,3-丙二醇还可以用于治疗烧伤、创伤等疾病。

2.4 化妆品

在化妆品方面,1,3-丙二醇作为一种优良的保湿剂和稳定剂,被广泛应用于化妆品中。它可以滋润肌肤、改善皮肤干燥、粗糙等问题。因此,它常被用作化妆品中的保湿成分。1,3-丙二醇还可以作为化妆品中的溶剂,提高化妆品的稳定性和溶解性。此外,1,3-丙二醇可以增加化妆品的柔韧性和弹性,使其更易于涂抹和吸收。除此之外,1,3-丙二醇还具有一定的抗菌性能,可以用于预防化妆品中的微生物污

染。常见的化妆品中包括有护肤霜、乳液、精华液、唇膏等。

3 结论

1,3-丙二醇作为一种重要的有机化工原料,展现出了在生物可降解材料、能源、医药和化妆品等多个领域的广泛应用前景。随着科技的不断进步,对1,3-丙二醇的研究愈发受到关注。未来,1,3-丙二醇的研究重点将集中在制备方法的优化、应用领域的拓展以及产业化进程等方面。特别是在技术创新上,旨在提高生产效率、降低成本及扩大应用范围,从而克服“卡脖子”问题。随着可持续发展和技术创新的推动,通过对1,3-丙二醇的研究与应用,有望为我国的绿色化工、生物产业、医药事业等领域的可持续发展做出更大贡献。

参考文献

- [1] 陈德君. 甘油氢解制备 1,3-丙二醇的反应研究 [D]. 华东师范大学,2022. DOI:10.27149/d.cnki.ghdsu.2022.003038
- [2] Wang J, Yang M, Wang A. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt-W based catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41: 1311-1319.
- [3] Wu X. Research and Progress on Catalysts for Direct Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol [J]. Advances in Material Chemistry, 2020, 08: 23-34.
- [4] 张龙, 肖二飞, 钱胜涛等. 甘油氢解制备 1,3-丙二醇催化剂的研究进展 [J]. 安徽化工, 2023, 49 (06): 5-10.
- [5] 吴从意, 陈静. 1,3-丙二醇制备研究进展 [J]. 分子催化, 2012, 26 (03): 276-283. DOI:10.16084/j.cnki.issn1001-3555.2012.03.013
- [6] 王本雷, 李晨, 张新富等. 1,3-丙二醇合成研究进展 [J]. 现代化工, 2023, 43 (06): 92-97+102. DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.017
- [7] Meng D M, Zhan W C, Guo Y, et al. A highly effective catalyst of Sm-MnO_x for the NH₃-SCR of NO_x at low temperature: promotional role of Sm and its catalytic performance [J]. ACS Catal, 2015, 5 (10): 5973-5983.
- [8] Nakamura C E, Whited G M. Metabolic engineering for the microbial production of 1,3-propanediol [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2003, 14 (5): 454-459.
- [9] 潘多涛, 王旭东, 史洪岩等. 生物基 1,3-丙二醇连续发酵过程的稳态分析与反馈控制 [J]. 化工学报, 2022, 73 (05): 2094-2100.
- [10] 丁国荣, 姜晓东, 苏东明. 1,3-丙二醇下游产品的技术与应用 [J]. 化学工业, 2013, 31 (01): 27-30+35.