

甘油水热碱催化还原 H_2O 和 CO_2 的过程

沈 峥^{1,2}, 顾敏燕¹, 周雪飞¹, 张亚雷¹

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 国家设施农业工程技术研究中心, 上海 200092)

摘要: 结合氢谱核磁共振(^1H -NMR)、氘谱核磁共振(^2H -NMR)、高效液相色谱-质谱(LC-MS)和气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法, 调查了水热碱催化条件下甘油还原水和二氧化碳过程中通过重水(D_2O)代替 H_2O 的溶剂同位素效应。研究表明: 乳酸分子上 β -碳的氢完全被替换成氘(D), 说明甘油分子上 2-碳位的羟基首先转化为羰基, 接着再转为乳酸分子上的羟基; 产生的氢气和甲酸中存在大量的 D, 说明水分子作为反应产物参加了反应; 产生的氢气和甲酸中 D% 超过 50%, 说明甘油首先发生脱水反应而不是脱氢反应, 最有可能的中间产物是丙酮醇。

关键词: 溶剂同位素效应; 甘油; 乳酸; 水热反应

中图分类号: X 172

文献标志码: A

Solvent Isotope Effect on Reduction of H_2O or CO_2 with Glycerine Under Alkaline Hydrothermal Condition

SHEN Zheng^{1,2}, GU Minyan¹, ZHOU Xuefei¹, ZHANG Yalei¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. National Engineering Research Center of Facilities Agriculture, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The solvent isotope effect was investigated with ^1H - and ^2H -NMR, LC-MS and GC-MS analyses on the reduction of H_2O or CO_2 with glycerine under alkaline hydrothermal conditions. The solvent isotope study results show that the H on the β -C of lactate is almost exchanged by D_2O , which suggests that the hydroxyl ($-\text{OH}$) group on the 2-C of glycerine is first transformed into a carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) group and then is converted back into a $-\text{OH}$ group to form lactate; a large amount of D is found in the produced hydrogen gas or formic acid, which shows that the water molecules act as a reactant; and D% in the produced hydrogen gas or formic acid is far more than 50%, which straight-forwardly shows

that acetol is formed in the first place as the most probable intermediate by undergoing a dehydration reaction rather than a dehydrogenation reaction.

Key words: solvent isotope effect; glycerine; lactic acid; hydrothermal reaction

随着世界化石燃料的减少和人类对环境日益关注, 生物柴油作为一种环境友好且可再生的替代能源近年来生产产量逐渐增加。世界生物柴油的产量已经从 2009 年的 1 450 万 t 增加到 2013 年的 2 440 万 t, 而且预计 2014 年世界生物柴油产量将达到 2 910 万 t。在传统生物柴油的生产过程中, 一般有 10% 粗甘油作为主要副产物而产生。生物柴油的副产物粗甘油通常被当作酯交换反应的废物, 随着世界生物柴油产量的增加其副产物粗甘油的产量也逐渐增加。^[1-2] 从而, 粗甘油已经被看作一种潜在的重要原料而备受生物精炼厂关注。

国内外研究者已经开发了一系列新技术将粗甘油转化为高附加值的化学品^[3-4]。作者所在课题组最近的研究表明: 在水热碱催化条件下, 甘油在高效转化为乳酸的同时将水(H_2O)还原生成乳酸相同摩尔的氢气(如化学方程式(1)所示)^[5]。乳酸是一种重要的材料, 不仅因为它是合成重要化工原料的前躯体, 而且可以生产可生物降解的乳酸聚合物。在这基础上, 进一步发现一个非常有趣的现象: 利用甘油在水热碱催化条件下能还原水产生氢气的特性, 可以将二氧化碳还原成甲酸同时甘油依旧高效转化为乳酸(如化学方程式(2)所示)^[6]。众所周知, 全球变暖问题是当今世界最关注的环境问题, 二氧化碳作为最主要温室气体主要来自化石燃料的燃烧。如果二氧化碳能有效地转化为化学品, 那么二氧化碳就是一

收稿日期: 2015-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(21376180); 国家“八六三”高技术研究发展计划(2013AA103006); 中央高校基本科研业务费专项资金(2870219021); 青浦区—同济大学科技合作项目(20143289)

第一作者: 沈 峥(1978—), 男, 副研究员, 工学博士, 主要研究方向为废弃物资源化。E-mail: shenzheng@tongji.edu.cn

通讯作者: 张亚雷(1971—), 男, 教授, 工学博士, 主要研究方向为污水处理及资源化。E-mail: zhangyalei@tongji.edu.cn

种丰富而无毒的碳资源. 相对于传统的二氧化碳还原和甲酸的生产, 化学方程式(2)中使用多羟基物质作为还原剂, 从而使得从二氧化碳作为碳源生成的甲酸将更加安全、绿色和可持续性.

关于甘油水热转化为乳酸的反应机理, 虽然最近很多研究者提出, 在甘油转化为乳酸的反应中第一步发生的是脱氢反应而不是脱水反应, 但是一直



1 实验材料与设备

实验使用的甘油(Glycerin, 质量分数 99%) 和氢氧化钠(NaOH, 质量分数 96%) 由上海国药集团化学试剂有限公司提供, 重水(D₂O, 质量分数 99%) 由西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司提供. 氘氧化钠(NaOD)的制备是通过将固体氢氧化钠(NaOH)溶解于重水中随后在旋转蒸发器中干燥得到的, 并重复该过程 3 次. 虽然所得到的 NaOD 固体含有少量残余的氢(¹H), 但是¹H 的引入量在反应混合物中是可以忽略的, 这是因为¹H 的引入量相对于 D₂O 溶剂体系来说是非常少量的.

实验采用的反应器是不锈钢(SUS316)材质间歇式反应器, 直径为 9.525 mm, 壁厚为 1 mm, 长度为 120 mm 的圆管, 反应器体积为 5.7 mL^[5-6]. 反应过程中, 首先将 2 mL 质量浓度为 0.66 mol · L⁻¹ 的甘油和 2 mL 质量浓度为 2.5 mol · L⁻¹ 的 NaOH (或 NaOD) H₂O/D₂O 溶液的注入到间歇式反应器中; 密封后将反应器放入预热到所需温度的盐浴中进行反应. 在盐浴中, 间歇式反应器水平振荡晃动, 从而使反应物得到充分地混合和实现较好地热传递. 达到所需要的反应时间后, 将反应器迅速从盐浴中取出, 并放入一个冷水浴中淬灭反应. 其中盐浴的温度作为反应温度, 反应时间被定义为反应器保持在盐浴的时间. 总的来说, 真实反应时间比实际反应时间更短, 因为在盐浴中反应器从 20 °C 加热到 300 °C, 加热时间约为 15 s. 在所有的实验中, 去离子水和使用到的反应器, 都用氮气吹脱以去除其中的任何溶解氧. 反应器冷却后, 从反应器中收集到的液相样品分别进行¹H, ²H-NMR (DMX500, 500 MHz), 和 LC-MS (Shimadzu, 2010A) 分析. LC-MS 的质谱仪使用电喷雾离子化装置(ESI)负离子模式, 并且 LC 条件如下: 流动相为质量分数 0.1% 甲酸水溶液, 流速为 0.25 mol · L⁻¹, 柱温为 50 °C; 另外有

没有提供直接客观的证据^[7-9]. 因此, 为了更好地理解多羟基生物物质在水热条件下的性质, 结合氢谱核磁共振(¹H-NMR), 氘谱核磁共振(²H-NMR), 高效液相色谱-质谱(LC-MS)和气相色谱质谱(GC-MS)等分析方法, 本文调查了水热碱催化条件下甘油还原 H₂O 和 CO₂ 过程中通过重水(D₂O)代替 H₂O 的溶剂同位素效应.

一个检测器为紫外检测器(波长 210 nm). 从反应器中收集到的气相样品进行 GC-MS (Thermo-Finnigan MAT 271) 分析.

2 结果与讨论

2.1 甘油水热碱催化还原 H₂O 成氢气过程中溶剂的同位素效应

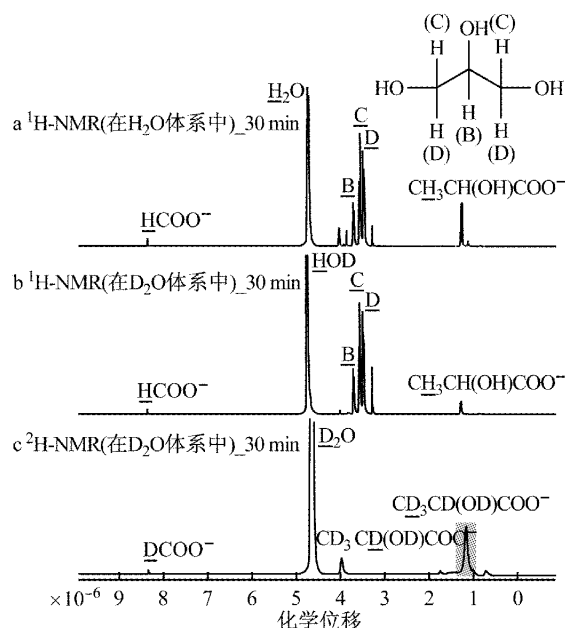
首先, 为了调查水热碱催化条件甘油还原 H₂O 成氢气过程中溶剂同位素效应, 通过使用 D₂O 进行了溶剂同位素实验并进行了¹H-和²H-NMRs 分析, 结果如图 1 所示. 实验证实: 在水热碱催化条件下, 在 D₂O 溶剂中 CH₃CH(OH)COO⁻ 只可以转化为 CH₃CD(OD)COO⁻, 而不是进一步转化为 CD₃CD(OD)COO⁻. Kuhlmann 等也报道了几种有机化合物在亚临界 D₂O 中 H-D 交换的动力学行为, 并且发现简单醇上的 H 不参与 H-D 交换反应, 而重要酮羰基的 α-C 位置上 H (例如丙酮 CH₃-基团) 能进行快速完全的 H-D 交换^[10-11]. 通过比较图 1 中的谱图 a 和 b 及 c, 可以观察到: 在溶剂 D₂O 反应过程中, 乳酸的 β-C 上 H 已几乎完全转化为 D, 虽然残留的甘油不发生 H-D 交换反应. 从以上结果可知: 在水热碱催化条件下甘油还原 H₂O 成氢气过程中存在一个

包括酮羰基中间产物(例如 $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$).

接着, 为了进一步理解在水热碱催化条件甘油还原 H₂O 成氢气过程中溶剂同位素效应, 将之前得到的液相样品进行了 LC-MS 分析. 如图 2a 和图 2b 所示, 在 H₂O 溶剂中反应后得到的乳酸的质核比(*m/z*) 为 89.80, 而在 D₂O 溶剂中反应后得到的乳酸的 *m/z* 增加到 91.75, 92.85 和 93.75. 这个 LC-MS 分析结果与前面 H-NMR 分析结果一致, 即通过改变溶剂 D₂O 使得生成的乳酸中 β-C 上大量 H 通过 H-D 交换反应转为 D. 从表 1 的计算结果表明, 在 NaOD-D₂O 体系中得到的乳酸中 H 和 D 质量比例分别为 25.55% 和

74.45%。这些结果表明,在水热碱催化条件下甘油转化为乳酸反应中,甘油上的 2-C 中的羟基基团(—

OH)先转化为羰基基团($C=O$),然后再被还原成乳酸的 α -C 上的一OH 基团。



a $^1\text{H-NMR}$ 1.25 mol \cdot L $^{-1}$ NaOH-H $_2$ O, b $^1\text{H-NMR}$ 1.25 mol \cdot L $^{-1}$ NaOD-D $_2$ O, c $^2\text{H-NMR}$ 1.25 mol \cdot L $^{-1}$ NaOD-D $_2$ O

图 1 甘油水热碱催化还原 H_2O 反应后液相产物 NMR 谱图和机理 (300 $^\circ\text{C}$, 30 min, 0.33 mol \cdot L $^{-1}$ 甘油)

Fig.1 NMR spectra and mechanism for the solution on reduction of H_2O with glycerine under alkaline hydrothermal conditions (300 $^\circ\text{C}$, 90 min, 30 min, 0.33 mol \cdot L $^{-1}$ glycerine)

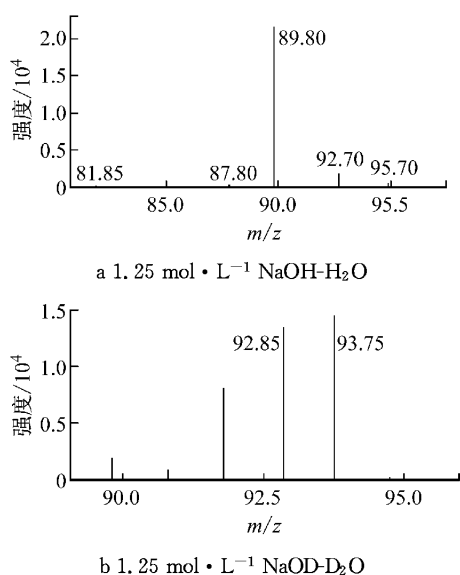


图 2 甘油水热碱催化还原 H_2O 反应后液相产物的 LC-MS 谱图 (300 $^\circ\text{C}$, 30 min, 0.33 mol \cdot L $^{-1}$ 甘油)

Fig.2 LC-MS spectra for the solution on reduction of H_2O with glycerine under alkaline hydrothermal conditions (300 $^\circ\text{C}$, 30 min, 0.33 mol \cdot L $^{-1}$ glycerine)

最后,从图 1 中提出的在不同溶剂情况下反应机理可知,在 D_2O 水热条件下其中间产物丙酮醇上 1-C 位的 H 也会发生类似前面在丙酮醇上 3-C 位的

表 1 H_2O 和 D_2O 中甘油水热碱催化还原 H_2O 产生的乳酸包含的 H 和 D 质量比例

Tab.1 Ratio of H and D for the produced lactate on reduction of H_2O with glycerine under alkaline hydrothermal conditions

溶剂	物质	m/z	质量比例	$m(\text{H})$	$m(\text{D})$
H_2O	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	89.80	100	100	0
D_2O	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	89.80	4.9		
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}(\text{OH})\text{COOH}$	90.80	2.1		
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2(\text{OH})\text{COOH}$	91.75	20.8	0.25	0.74
	$\text{C}_2\text{HD}_3(\text{OH})\text{COOH}$	92.85	34.7		
	$\text{C}_2\text{D}_4(\text{OH})\text{COOH}$	93.75	37.5		

H-D 交换反应。Arita 等人已经报道,在乙醇水分子催化氧化反应中可以产生氢气,而且在提出的机理中指出产生氢气中有一半的 H 来之于溶剂 H_2O [12]。此外, Takahashi 等人通过从头计算密度泛函理论计算,认为水分子在乙醇氧化反应中起到重要的催化作用 [13-14]。为了证明这一点,通过一个实验证实了 H_2 不能在 D_2O 水热碱催化条件下转变成 HD 或 D_2 。通过以上分析,可以预见在 D_2O 水热碱催化条件下,反应产生氢气中的 D 质量比例会大于 50%。所以,为了确定 D 在所生成的氢气的比例,分别将从甘油在 NaOH- H_2O 系统中中和 NaOD- D_2O 体系中得到的气相样品通过 GC-MS 进行了同位素分

析,如图3所示.从表2的定量结果表明,在 NaOD-D₂O 体系中得到的氢气中 D₂,HD 和 H₂ 的质量比例分别为 0.70,0.25 和 0.05,从而 $m(\text{H})$ 和 $m(\text{D})$ 分别为 0.175 和 0.825.产生的氢气中存在大量 D 的结果说明,水分子不但作为溶剂而且充当了反应物的作用;更重要的是,D 的比例大约为 0.825,远远超过 0.50.这直接表明:甘油首先通过脱水反应和酮-烯醇互变反应生产丙酮醇这个最有可能的中间产物.这是因为如果第一步发生的是脱氢反应,那么生产的氢气中 D 的质量比例只能是 0.50.

表2 甘油水热碱催化还原 H₂O 产生氢气样品的 H 和 D 的质量比例

Tab.2 Ratio of H and D for the produced hydrogen on reduction of H₂O with glycerine under alkaline hydrothermal conditions

样品	产物	m/z	绝对强度	质量比例	备注	$m(\text{H})$	$m(\text{D})$
标准气体	H ₂	2	2 007 729	100		1	0
	D ₂	4	202 006	100		0	1
实际样品	H ₂	2	102 346	5	测试值		
	HD	3	42 379	25	计算值	0.175	0.825
	D ₂	4	141 914	70	测试值		

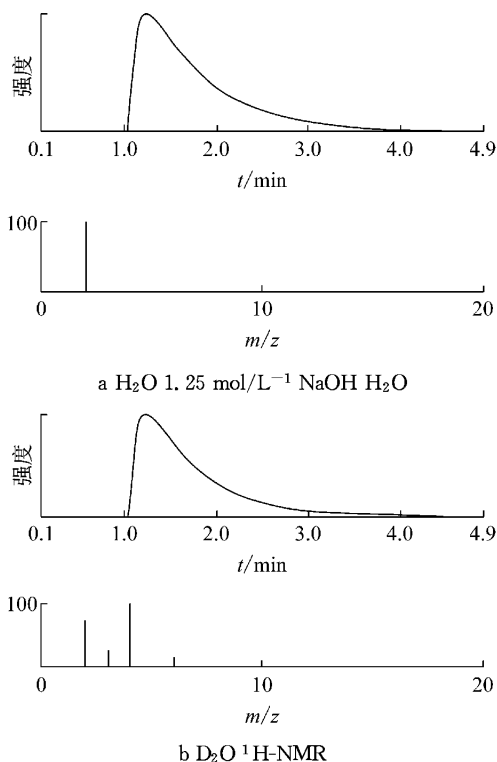


图3 甘油水热碱催化还原 H₂O 反应后液相产物的 GC-MS 谱图(300 °C, 30 min, 0.33 mol · L⁻¹ 甘油)

Fig.3 GC-MS spectra for the solution on reduction of HO₂ with glycerine under alkaline hydrothermal condition(300 °C, 30 min, 0.33 mol · L⁻¹ glycerine)

2.2 甘油水热碱催化还原 CO₂ 成甲酸过程中溶剂的同位素效应

据报道,在水热条件下碳酸化合物可以通过脱

羧反应生成甲酸^[15],所以首先进行了一个¹³C 的碳同位素实验来证明反应方程式(2)生成的甲酸来自于无机 CO₂. 通过 0.89 g NaH¹³CO₃ 作为 CO₂ 源,和 0.33 mol · L⁻¹ 的甘油 H₂O 溶液在 300 °C 下反应 90 min 后,收集到液相样品(用硫酸调节 pH 至 2~3)进行¹³C-NMR 分析.结果如图4所示,只在 165 × 10⁻⁶ 处检测得到了大量生成的¹³C 的碳同位素甲酸,从而表明产生的甲酸确实是来自于 CO₂ 而不是来自于有机物的分解.

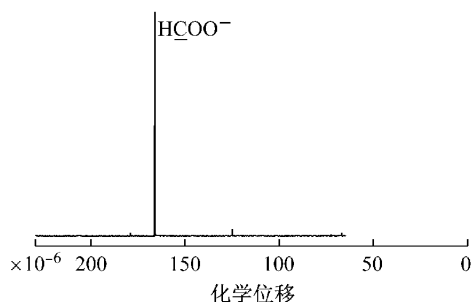


图4 甘油水热碱催化还原 CO₂ 反应后液相产物¹³C-NMR 谱图(300 °C, 90 min, 0.33 mol · L⁻¹ 甘油, 0.89 g NaH¹³CO₃ 在 H₂O 体系中)

Fig.4 ¹³C-NMR spectra for the solution on reduction of CO₂ with glycerine under alkaline hydrothermal conditions (300 °C, 90 min, 0.33 mol · L⁻¹ glycerine, 0.89 g NaH¹³CO₃ in H₂O)

类似于水热碱催化条件甘油还原 H₂O 成的反应,水热碱催化条件甘油还原 CO₂ 成甲酸过程中溶剂同位素效应也进行了调查.如图5和图6所示,水热碱催化条件甘油还原 CO₂ 成甲酸过程中,反应后残留的甘油和生成的乳酸的同位素效果基本上与甘油还原 H₂O 成的反应一致.即,通过比较图5中的谱图 a 和 b 及 c 可知:在 D₂O 反应过程中,乳酸的 β-C 上 H 已几乎完全转化为 D,从而进一步表明在碱催化条件甘油转化为乳酸过程中存在一个包括酮羰

基中间产物(例如 R₁-C(=O)-R₂);在水热碱催化条件下甘油转化为乳酸反应中,甘油上的 2-C 中的羟基基团(-OH)先转化为羰基基团(C=O),然后再被还原成乳酸的 α-C 上的一OH 基团.通过比较图 6a1 和 6b1 可知,在 H₂O 溶剂中反应后得到的乳酸的 m/z 为 89.80,而在 D₂O 溶剂中反应后得到的乳酸的 m/z 增加到 91.75,92.85 和 93.75;从表3的计算结果表明,在 NaOD-D₂O 体系中得到的乳酸中 $m(\text{H})$ 和 $m(\text{D})$ 的质量比例分别为 0.2543 和 0.7457.从而进一步说明,在水热碱催化条件下甘油转化为乳酸反应中,甘油上的 2-C 中的羟基基团(-OH)先

转化为羰基基团($C=O$),然后再被还原成乳酸的 α -C 上的—OH 基团.

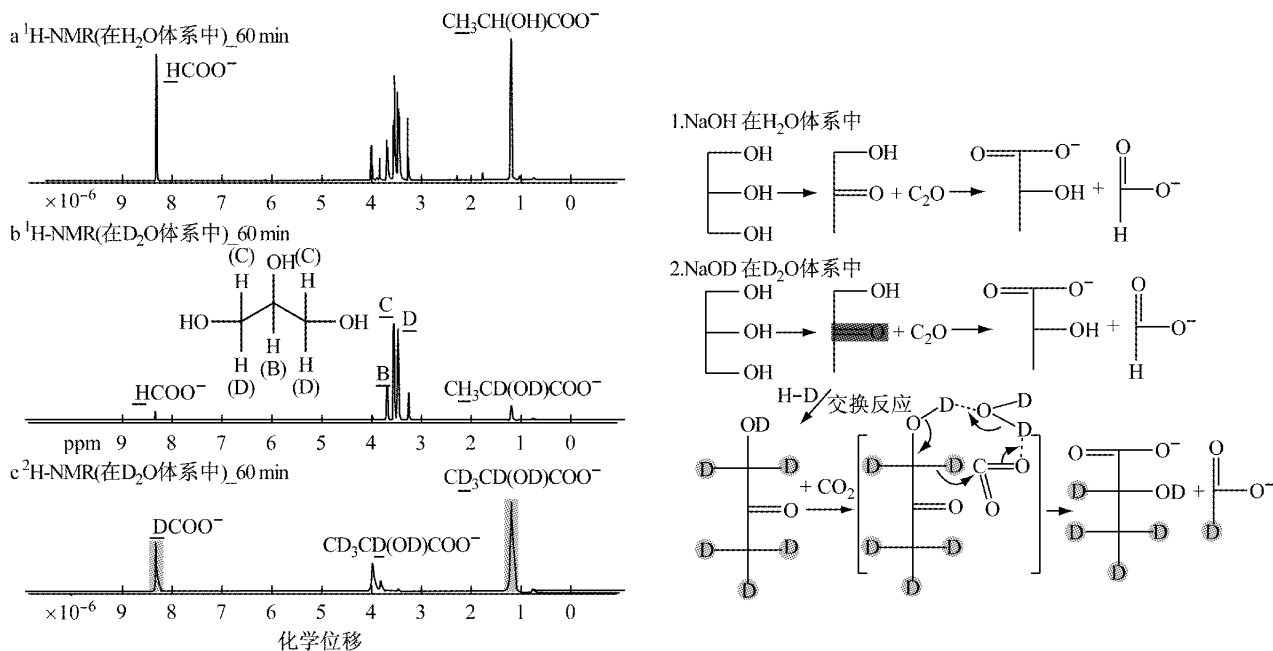


图 5 甘油水热碱催化还原 CO_2 反应后液相产物 NMR 谱图和机理 ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.33\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘油, 0.88 g NaHCO_3 in H_2O)

Fig. 5 NMR spectra and mechanism for the solution on reduction of CO_2 with glycerine under alkaline hydrothermal conditions ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min , $0.33\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glycerine, 0.89 g NaHCO_3 in H_2O)

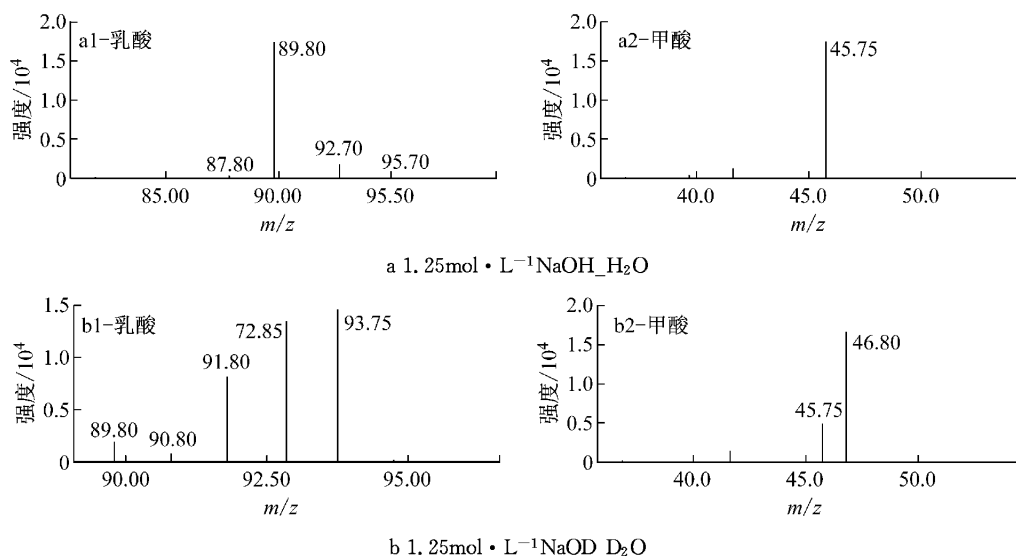


图 6 甘油水热碱催化条件下还原 CO_2 反应后液相产物的 LC-MS 谱图 ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min , $0.33\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘油, 0.88 g NaHCO_3 in H_2O)

Fig. 6 LC-MS spectra for the solution on reduction of CO_2 with glycerine under alkaline hydrothermal conditions ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min , $0.33\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glycerine, 0.89 g NaHCO_3 in H_2O)

从图 5 中提出的在不同溶剂情况下反应机理可知,在 D_2O 水热条件下其中间产物丙酮醇上 1-C 位的 H 也会发生类似前面在丙酮醇上 3-C 位的 H-D 交换反应. 为了证明这一点,首先通过一个实验证实了 $HCOOH$ 不能在 D_2O 水热碱催化条件下转变成 $DCOO^-$. 从上所述可以预测,在 D_2O 反应中生成甲酸包括 $DCOO^-$ 和 $HCOO^-$; 而且由于在水热碱催化

条件下进行快速地 H-D 交换反应,从而生成的 $DCOO^-$ 的量将远远大于 $HCOO^-$. 比较图 5a 和 5b 及 5c,可以观察到在 D_2O 溶剂体系中,反应后甲酸上的 H 已几乎转变为 D. 这个 H-NMR 分析结果是和下面 LC-MS 的分析结果是一致的. 显而易见,通过比较图 6a2 和 6b2 的 LC-MS 分析可知,在 H_2O 体系反应之后甲酸的 m/z 为 45.75,但在 D_2O 体系

反应之后 m/z 便为 45.75 和 46.80. 表 3 的计算结果表明,在 NaOD-D₂O 体系中得到的甲酸中 $m(H)$ 和 $m(D)$ 分别为 0.226 0 和 0.774 0. 因此,在 D₂O 体系反应后生产的甲酸中包含大量的 D 直接地表明甘油首先通过脱水反应和酮-烯醇互变反应生产丙酮醇这个最有可能的中间产物.

表 3 H₂O 和 D₂O 中甘油水热碱催化还原产生产生的乳酸和甲酸 H 和 D 的质量比例

Tab.3 Ratio of H and D for the produced lactate and formate on reduction of CO₂ with glycerine under alkaline hydrothermal condition

溶剂	物质	m/z	质量比例	$m(H)$	$m(D)$
H ₂ O	C ₂ H ₄ (OH)COOH	89.80	100	1	0
	HCOOH	45.75	100	1	0
D ₂ O	C ₂ H ₄ (OH)COOH	89.80	4.8		
	C ₂ H ₃ D(OH)COOH	90.80	2.0		
	C ₂ H ₂ D ₂ (OH)COOH	91.75	20.9	0.2443	0.7457
	C ₂ HD ₃ (OH)COOH	92.85	34.7		
	C ₂ D ₄ (OH)COOH	93.75	37.6		
	HCOOH	46.80	22.60	0.2260	0.7740
	DCOOH	45.75	77.40		

2.3 甘油水热碱催化还原 H₂O 和 CO₂ 过程的反应体系特性

通常 CO₂ 还原过程中以 H₂ 为还原剂,如反应方程式(3)所示其反应吉布斯自由能(ΔGRT , kJ · mol⁻¹) > 0;但是当以生物质模型化合物甘油作为

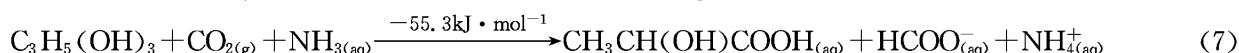
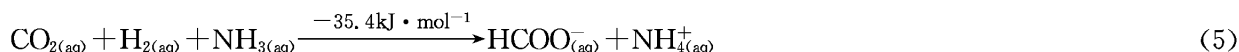


表 4 甘油碱催化还原 H₂O 或 CO₂ 的产物收率和残留的甘油

Tab.4 Yields of products and remaining glycerine on reduction of H₂O or CO₂ with glycerine under alkaline hydrothermal conditions

	a/%	b/%	c/%
乳酸	80.1	82.6	81.2
甲酸	0.05	79.8	78.1
氢气	84.5	4.0	3.8
丙酮酸	0.64	2.5	2.3
乙酸	2.0	0.9	0.7
丙烯酸	2.2	0.5	0.4
残留甘油	16.0	14.1	15.2

注:a;0.4 g NaOH;b;0.4 g NaOH 和 0.44 g CO₂;c;0.84 g NaHCO₃(温度:300 °C;反应时间:60 min;甘油浓度 0.33 mol · L⁻¹).

还原剂时,如反应方程式(6)所示其反应 $\Delta GRT < 0$. 从中可以知道,通过生物质本身存储的能量有利于 CO₂ 的还原. 同时,在水热碱催化的体系中,由于碱的存在更加有利于 CO₂ 地还原,这是因为碱地加入增加了 CO₂ 气体的溶解度和生成的甲酸盐使得 ΔGRT 更负[如反应方程式(4),(5),(7),(8)]^[16-17].

在这个甘油水热碱催化体系中,发现:通过 CO₂ 的加入或者直接加入 NaHCO₃ 可以将原本产生 H₂ 的过程,转变为产生甲酸,而氢气的量变得非常少(如表 4 所示). 因为在这个反应体系中 H₂O 分子的量是远远大于 CO₂ 的量,但是为什么产生的是甲酸而不是氢气呢? 从中可以推测,在甘油水热碱催化还原 CO₂ 过程中,可能起还原作用的是一OH—C 上的 H 而不是氢气. 如果甘油和水发生反应生成氢气再去还原 CO₂,那么生成的甲酸将不能这么彻底. 当用异丙醇代替甘油进行水热碱催化条件下还原 CO₂ 的实验时,发现该反应是一个类似于 Meerwein-Ponndorf-Verley 氢转移反应^[18-19]. 那么甘油有三个羟基,为何只能还原一个摩尔当量的 H₂O 或 CO₂ 呢? 这可能是因为羟基化合物在水热碱催化条件下更加容易发生脱水反应. 因此,为了提高羟基化合物还原 H₂O 或 CO₂ 的能力,有效地阻止其脱水反应的发生将是非常重要的.

3 结论

结合¹H,²H-NMR, LC-MS 和 GC-MS 分析方法,调查了水热碱催化条件下甘油还原 H₂O 和 CO₂ 过程中溶剂的同位素效应. 研究表明:

(1) 乳酸分子上 β -C 的 H 几乎完全被替换成 D,从而说明甘油分子上 2-C 位的羟基首先转化为羰基,接着再转为乳酸分子上的羟基.

(2) 产生的氢气和甲酸中存在大量的 D,从而说明水分子作为反应产物参加了反应.

(3) 产生的氢气和甲酸中 D 质量比例超过 50%,从而说明甘油首先发生脱水反应而不是脱氢

反应,最有可能的中间产物是丙酮醇。

(4) 通过甘油水热碱催化还原 H_2O 或 CO_2 的比较,说明在甘油水热碱催化还原 CO_2 过程中,可能起还原作用是的含羟基碳位上的 H 而不是氢气。

参考文献:

- [1] Cardone M, Mazzoncini M, Menini S, *et al.* Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization [J]. Biomass Bioenergy, 2003, 25: 623.
- [2] Cerce T, Peter S, Weidner E. Biodiesel transesterification of biological oils with liquid catalysts; Thermodynamic properties of oil-methanol-amine mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 9535.
- [3] Behr A, Eilting J, Irawadi K, *et al.* Improved utilisation of renewable resources; new important derivatives of glycerol [J]. Green Chemistry, 2008, 10: 13.
- [4] Zhou C H, Beltramini J N, Fan Y X, *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37: 527.
- [5] Kishida H, Jin F, Zhou Z, *et al.* Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction[J]. Chemistry Letters, 2005, 34: 1560.
- [6] Shen Z, Zhang Y, Jin F. The alcohol-mediated reduction of CO_2 and NaHCO_3 into formate; a hydrogen transfer reduction of NaHCO_3 with glycerine under alkaline hydrothermal conditions [J]. RSC Advances, 2012, 2: 797.
- [7] Auneau F, Miche C, Delbecq F, *et al.* Unravelling the mechanism of glycerol hydrogenolysis over rhodium catalyst through combined experimental-theoretical investigations[J]. Chemistry, 2011, 17: 14288.
- [8] Roy D, Subramaniam B, Chaudhar R V. Cu-based catalysts show low temperature activity for glycerol conversion to lactic acid[J]. ACS Catalysis, 2011, 1: 548.
- [9] Ramírez-López C A, Ochoa-Gómez JR, Fernández-Santos M, *et al.* Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49: 6270.
- [10] Kuhlmann B, Arnett EM, Siskin M. Classical organic reactions in pure superheated water[J]. Journal of Organic Chemistry, 1994, 59: 3098.
- [11] Kuhlmann B, Arnett E M, Siskin M J. H-D exchange in pinacolone by deuterium oxide at high temperature and pressure[J]. Organic Chemistry, 1994, 59: 5377.
- [12] Takahashi H, Hisaoka S, Nitta T. Ethanol oxidation reactions catalyzed by water molecules; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 363: 80.
- [13] Arita T, Nakahara K, Nagami K, *et al.* Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst [J]. Tetrahedron Letters, 2003, 44: 1083.
- [14] Takahashi H, Hashimoto H, Nitta T. Quantum mechanical/molecular mechanical studies of a novel reaction catalyzed by proton transfers in ambient and supercritical states of water [J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 119: 7964.
- [15] Mok WS, Antal M J. The formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water[J]. Journal of Organic Chemistry, 1989, 54: 4596.
- [16] Inoue Y, Izumida H, Sasaki Y, *et al.* Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition Metal[J]. Chemistry Letters, 1976, 5: 863.
- [17] Tsai JC, Nicholas K M. Rhodium-catalyzed hydrogenation of carbon-dioxide to formic-acid [J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114: 5117.
- [18] Zheng Shen, Fangming Jin, Yalei Zhang, *et al.* Hydrogen transfer reduction of ketones into corresponding alcohols using formic acid as a hydrogen donor without a metal catalyst in high-temperature water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49: 6255.
- [19] SHENZheng, JIN Fangming, ZHANG Yalei, *et al.* Hydrogen transfer reduction of ketones using formic acid as a hydrogen donor under hydrothermal conditions[J]. Journal of Zhejiang University—Science A, 2009, 10: 1631.