

合成维生素 E 的研究进展

王国庆,吕惠生*,闫莉,孙艳朋
(天津大学石油化工技术开发中心,天津 300072)

摘要:维生素 E 是一种具有良好生理活性和药理价值的抗氧化剂,市场需求量不断增长,目前人们获得维生素 E 的 80% 来自于合成产品。对合成工艺进行改进,制备高纯度的合成维生素 E 产品,具有广阔的发展前景。本文简要阐述了合成维生素 E 的两种原料三甲基氢醌及异植物醇的制备方法,着重介绍了合成维生素 E 的催化体系与溶剂体系,并对存在的问题及研究发展前景进行了评述。

关键词:维生素 E,合成,催化剂,溶剂

Research progress in the synthesis of vitamin E

WANG Guo-qing, LV Hui-sheng*, YAN Li, SUN Yan-peng

(Tianjin University R&D Center of Petrochemical Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Vitamin E is a kind of antioxidant with good biological activity and medical functions. The demand for the vitamin E product on the market is constantly increasing. Currently 80% of vitamin E that people acquired is from synthetic product, so there is a broad development prospect for improving synthetic process and producing vitamin E product with high purity. In this paper, the preparation methods of trimethylhydroquinone and isophytol, which were materials for the synthesis of vitamin E, were briefly introduced. The research progress of new catalyst systems and new solvent systems were summarized. In addition, the existed problems and development prospect of the synthetic process were also commented.

Key words: vitamin E; synthesis; catalysts; solvents

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)05-0380-05

维生素 E (V_E) 是人们最早发现的维生素之一,自 1922 年美国的 Evans 等人首次发现以来,其生产与应用一直是维生素领域的研究热点。 V_E 是一种人体必需的脂溶性维生素,人体不能自行合成,必须从外界摄取^[1]。 V_E 是国际市场上产销量极大的药品兼营养保健品,与维生素 C (V_C) 和维生素 A (V_A) 一起并称为维生素系列的三大支柱产品^[2]。此外, V_E 作为一种高效的抗氧化剂,在食品、化妆品、饲料等领域有着广泛的用途。维生素 E 分为天然 V_E 和合成 V_E 两种。天然 V_E 包括四种生育酚 ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) 和四种生育三烯酚 ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) 共 8 种类似物;合成 V_E 指的是 α -生育酚,存在 8 种旋光异构体,每种异构体占 12.5%^[3-4]。天然 V_E 来源于植物,生物活性较高,但产量低,价格高,远不能满足市场需求。而合成 V_E 可大批量进行生产,产品结构易于调控,价格低。目前人们获得 V_E 的 80% 来自于合成产品,天然 V_E 只占 20% 左右^[5]。鉴于 V_E 产品广泛的应用价值和广阔的市场前景,而合成 V_E 又是人们获得 V_E 产品的主要来源,因此,对合成 V_E 传统工艺进行改进研究具有重要意义。本文对近年来合成 V_E 的研究成果进行了归纳总结,首先简要阐述了合成 V_E 两种原料

三甲基氢醌 (TMHQ) 及异植物醇 (IP) 的制备方法,之后着重介绍了合成 V_E 的催化体系与溶剂体系,并对存在的问题及发展前景进行了评述,以期合成 V_E 的进一步研究提供思路。

1 合成维生素 E 原料的制备方法

传统工业上合成 V_E 均采用 TMHQ 与 IP 为原料,通过烷基化-缩合反应得到。合成 V_E 的生产很大程度上依赖 TMHQ 与 IP 的生产,这两种原料的制备技术和生产成本直接影响着 V_E 产品的质量和成本。合成 V_E 的主要工艺路线图如图 1 所示^[6,12]。

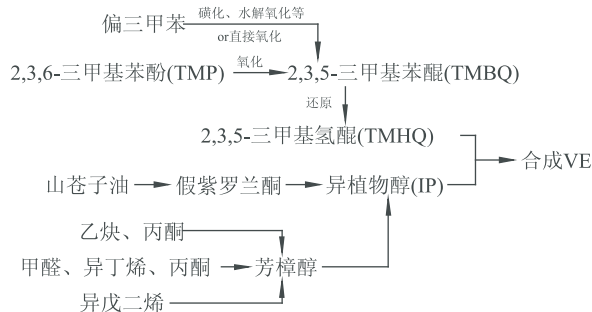


图1 合成 V_E 的主要工艺路线图

Fig.1 Technical process for the synthesis of vitamin E

1.1 TMHQ 的制备方法

TMHQ 是一种白色针状结晶,难溶于水,易溶于醇酮等有机溶剂。根据原料的不同,工业上生产

收稿日期:2012-08-10 * 通讯联系人

作者简介:王国庆(1986-),男,硕士研究生,研究方向:化工过程新工艺的开发。

TMHQ 的工艺主要有偏三甲苯法、2,3,6-三甲基苯酚(TMP)法等^[6]。

偏三甲苯法发展较早,偏三甲苯主要经磺化、硝化、加氢、水解氧化转化为2,3,5-三甲基苯醌(TMBQ),之后再加氢还原转化为TMHQ,虽然此工艺原料价格较低,但反应过程步骤多,中间体很难分离,产物收率相对较低,生产过程中产生大量含酚废水,目前该工艺已很少被企业采用。近年来,偏三甲苯直接氧化制备TMHQ的方法研究较多,偏三甲苯在氧化剂 H_2O_2 或过氧乙酸以及催化剂的作用下被氧化TMBQ,再经加氢还原转化为TMHQ。直接氧化法工艺路线短,设备简单,环境污染小,符合绿色化工要求。Carril^[7-8]等以 CH_3ReO_3 为催化剂,以 H_2O_2 为氧化剂,在几种不同的两亲性溶剂中直接氧化偏三甲苯制备TMBQ,选择性最高达80%。

以TMP为原料,氧化得到TMBQ,再经还原制得TMHQ,此工艺技术含量高,污染小,副反应少,易于工业化,是目前工业上广泛采用的生产工艺。我国合成 V_E 技术水平最高的企业浙江新昌制药厂和浙江新和成化工有限公司均采用的是该生产工艺。多年来,该工艺得到了广泛的研究,工艺中氧化过程为反应的关键步骤,研究重点集中在了反应溶剂和催化剂的改进上。传统溶剂多为甲苯和醚等挥发性有机溶剂,Guan等^[9]采用离子液体新型溶剂有效解决了传统溶剂易燃和易挥发等问题。传统催化剂为 $CuCl_2$ 为主的催化体系,虽然反应活性好,选择性高,但催化剂用量大,分离回收困难,产生大量含铜废水,严重污染环境,对此,Möller等^[10]以价廉易得的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、吡啶-2,6-二甲酸、苄胺衍生物为催化体系,在温和反应条件下(室温、乙醇作溶剂)采用 H_2O_2 氧化TMP,转化率达99%以上,产物收率和选择性分别达79%、79%;此外,Zhou等^[11]还采用沸石类介孔分子筛催化TMP氧化反应,他们用水热结晶法制备了新型复合介孔分子筛催化剂e-Ti-TUD-1,TMP转化率在99%以上。

1.2 IP 的制备方法

IP是一种无色油状液体,不溶于水,易溶于醇酮等有机溶剂,它是合成 V_E 的侧链,根据制备过程中重要中间体的不同,工业上生产IP的工艺可分为假紫罗兰酮工艺和芳樟醇工艺。假紫罗兰酮工艺可采用山苍子油为原料,是制备IP较经典的方法,但由于受天然原料山苍子油资源的限制,生产规模较小,不能满足市场需求,近年来该方法已很少被企业采用。芳樟醇工艺是目前世界上绝大多数IP生产装置采用的工艺,该工艺根据原料的不同又可分为罗氏法、异丁烯-甲醛法、异戊二烯-格氏试剂法、松节油法等^[12]。罗氏法以乙炔、丙酮为原料,异丁烯-甲醛法以甲醛、异丁烯、丙酮为原料,异戊二烯-格氏试剂法以异戊二烯为原料,松节油法以天然松节油为原料,分别经过一定的反应步骤合成关键中间体芳樟醇,再由芳樟醇合成IP。目前我国浙江新昌制药厂从石油产品生产芳樟醇,再采用罗氏法生产IP,浙江新和成化工有限公司采用丙酮、乙炔为起始原料生产芳

樟醇,然后采用罗氏法生产IP。

我国IP研究与生产近年来取得了较大突破。上海三维制药厂取得了以天然芳樟醇合成IP的科技成果,他们开发的合成工艺,产品总收率达57%左右,IP含量超过93%。IP合成的芳樟醇工艺路线与假紫罗兰酮路线相比,具有成本低、质量好等优点^[13]。

2 合成维生素E的催化体系

寻找清洁高效的催化体系是合成 V_E 研究的重要任务。以TMHQ和IP为原料合成 V_E 是酸催化的烷基化-缩合反应,近年来,人们研究了各种催化剂对合成 V_E 反应的催化效果,取得了令人满意的研究成果。在此,将合成 V_E 反应的催化剂大体分为金属氯化物(氟化物)催化剂、氟磺酸类催化剂、阳离子交换树脂催化剂和离子液体催化剂。

2.1 金属氯化物(氟化物)催化剂

合成 V_E 传统的催化剂为 $ZnCl_2/HCl$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_2/Fe/HCl$ 等金属氯化物催化剂,这些催化剂也是工业生产中采用的催化剂。传统金属氯化物催化剂价廉易得,反应条件温和,但同时存在着催化剂用量高且难于回收、产品产率和选择性低、产物分离纯化困难、容易腐蚀设备、产生的废液严重污染环境等问题,不符合当今绿色化学的发展方向,应用前景非常有限,急需研究人员寻找清洁高效的催化剂来替代这些传统催化剂。

针对 $ZnCl_2/HCl$ 液体酸催化剂腐蚀设备、污染环境等缺点,Gömöry等^[14]将 $ZnCl_2$ 浸渍在硅铝酸盐白土(Rudex)和蒙脱土(KSF)上,制成了负载型固体酸催化剂,应用于 V_E 合成反应,并与 $ZnCl_2$ 液体酸单独催化时进行比较,发现采用 $ZnCl_2$ 浸渍的固体酸作催化剂时, V_E 收率与 $ZnCl_2$ 催化时相当,Rudex/ $ZnCl_2$ 、KSF/ $ZnCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 催化反应时 V_E 收率分别达到了85%、83.9%和83.8%,因此可采用 $ZnCl_2$ 浸渍的硅铝酸盐白土或蒙脱土催化合成 V_E ,以减少 $ZnCl_2$ 的用量,降低对环境的污染,同时催化剂能够重复回收利用。

纳米催化剂由于比表面积大,反应物能与活性中心充分接触而具有良好的催化性能。Coman等^[15-16]制备了一种部分羟甲基化的纳米金属氟化物催化剂 AlF_3 ,并且证明了其能够成功催化 V_E 合成过程。用50%的HF溶液处理制备的 AlF_3 -50催化效果最好, V_E 收率>99.9%。Candu等^[17]也采用同样的方法制备了部分羟甲基化的 MgF_2 和 AlF_3 催化剂并应用于合成 V_E 中, AlF_3 的催化性能优于 MgF_2 ,反应完成后催化剂经过滤回收重复使用3次活性没有损失,并且在使用过程中不会水解,催化性能稳定。从目前来看,部分羟甲基化的纳米金属氟化物催化剂制备成本较高,但其在合成 V_E 反应中能表现出非常突出的催化性能,因此,将这种催化剂应用于合成 V_E 过程是非常有潜力的。

2.2 氟磺酸类催化剂

氟磺酸类催化剂是一类含有全氟烷基磺酰基或全氟苯基磺酰基的酸催化剂,能高效催化碳碳键生成反应,反应条件温和,催化剂用量少,可重复使用。

Ishihara 等^[18-19]将氟磺酸类催化剂 $C_6F_5CHTf_2$ 、 $CF_3(CF_2)_8CH_2OC_6F_4CHTf_2$ 、 $CF_3(CF_2)_{12}CH_2OC_6F_4CHTf_2$ 应用于合成 V_E 过程中,发现 V_E 选择性非常好。Hasegawa 等^[20]以 $CF_3(CF_2)_{12}CH_2OC_6F_4CHTf_2$ 为催化剂, V_E 选择性达到 98.2%。此外,他们还以聚苯乙烯键合的 $C_6F_5CHTf_2$ 为催化剂, V_E 收率和选择性分别为 82% 和 96.5%,使用后的催化剂经过滤干燥再次循环使用,收率和选择性仍能分别达到 83% 和 96.0%,催化剂活性没有下降。

Bonrath 等^[21]将氟磺酸亚胺(如 $HNTf_2$)催化剂成功应用于 V_E 合成过程中,催化效果最好的催化剂使 V_E 收率达到了 94.5%。Hasegawa 等^[20]对比了一系列氟磺酸类 B 酸($C_6F_5CHTf_2$ 、 $HNTf_2$ 、 $HOTf$)及氟磺酸类 L 酸($Me_3Si[C_6F_5CTf_2]$ 、 Me_3SiNTf_2 、 Me_3SiOTf)催化 V_E 合成反应的效果,收率依次为 95%、95%、92%、97%、94%、79%,选择性依次为 90.0%、90.8%、89%、99.2%、92.5%、85.9%,由上述结果可以看出,氟磺酸类 L 酸催化剂的催化性能优于 B 酸,L 酸的阴离子为 $C_6F_5C^+Tf_2^-$ 、 CTf_3^- 时比阴离子为 NTf_2^- 、 OTf^- 时的催化性能好,氟磺酸类 L 酸催化剂是性能优异的合成 V_E 催化剂。

金属元素氟磺酸盐化合物同样能催化 V_E 合成过程,Bonrath 等^[22]制备了不同稀土金属元素氟磺酸盐化合物 $Bi(OTf)_3$ 、 $Ga(OTf)_3$ 、 $Tm(OTf)_3$ 和 $Hf(OTf)_4$,催化合成 V_E 的收率在 91%~94% 之间,选择性在 96%~98% 之间,反应选择性高,副产物含量低。Coman 等^[23]制备了分子筛负载的氟磺酸盐固体酸催化剂 $SnTf-MCM-41$ 和 $SnTf-UVM-7$,催化合成 V_E 的转化率和选择性分别为 98% 和 94%,反应后催化剂过滤分离,循环使用 4 次,催化活性仍然较高,转化率和选择性仍可达 80% 和 86%。在合成 V_E 反应中,虽然氟磺酸类催化剂催化反应的收率和选择性都很高,但目前还没有应用于工业合成 V_E 过程中,随着研究的进一步深入及催化剂价格的下降,氟磺酸类催化剂的应用前景还是非常广阔的。

2.3 阳离子交换树脂催化剂

强酸性阳离子交换树脂在水解、酯化、醚化、缩合及芳烃烷基化等反应中具有优异的催化性能。应用最为广泛的是聚苯乙烯型树脂 Amberlyst 15 及全氟磺酸树脂 Nafion。Schager 等^[24]分别将 Amberlyst 15、Nafion NR50 用于合成 V_E 中,在极性非质子溶剂碳酸丙烯酯中得到了最高收率,分别为 90% 和 92.3%,该过程对环境无污染、反应条件温和、 V_E 收率及选择性高、催化剂易于回收利用。Nafion NR50 催化合成 V_E 的性能优于 Amberlyst 15,但 Nafion NR50 比表面积非常低($0.02m^2/g$),大部分酸性活性基团不能充分与反应物接触,因此不能充分发挥催化活性。Harmer 等^[25]发现将 Nafion 树脂纳米颗粒复合在多孔的 SiO_2 网络中,制备成 Nafion/ SiO_2 纳米复合材料,能够显著增加强酸活性位的暴露程度,提高 Nafion 树脂的催化性能。Wang 等^[26]在 Nafion 溶液中采用四乙氧基硅烷原位水解的方法制备了不同 Nafion 含量的 Nafion/ SiO_2 纳米复合催化剂,当 Nafion

含量为 5% 时,催化剂比表面积达到 $415m^2/g$,其催化合成 V_E 时,转换频率是 Nafion NR50 的 10 倍左右,收率达 98.4%。

2.4 离子液体催化剂

随着人们研究的深入,离子液体催化剂也被引入到 V_E 合成反应中。Cole 等^[27]首次合成了阳离子为烷基磺酸基功能化的离子液体催化剂。此后,Xing 等^[28]制备了阳离子为 N-丙烷基磺酸基吡啶($[PSPy]^+$)而阴离子分别为 $[HSO_4]^-$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[p-CH_3(C_6H_4)SO_3]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 的离子液体催化剂,催化合成 V_E 反应,结果表明,四种催化剂中 $[PSPy][BF_4]$ 催化效果最好,在碳酸丙烯酯/庚烷溶剂中 V_E 最高收率达到 94.3%。由此可见,磺酸基功能化离子液体是一种适用于 V_E 合成反应的催化剂,其在反应中不易挥发、对反应容器无腐蚀、反应过程中不易流失、对许多无机和有机物具有较好的溶解能力且具有反应介质和催化剂的双重功能。但离子液体作为一种新兴的催化剂,合成步骤复杂,价格昂贵。因此,寻找简易廉价的离子液体催化剂将是合成 V_E 研究的又一个重要的方向。

3 合成维生素 E 的溶剂体系

化学工业中许多反应是在有机溶剂中进行的,有机溶剂存在毒性大、易挥发、难回收、污染环境等缺点。在环保意识日益增强的今天,迫切需要人们寻找环境友好的反应介质。近年来,有研究者尝试将超临界 CO_2 及离子液体溶剂体系应用于合成 V_E 中,为反应工艺的改进提供了有益的研究思路。

3.1 超临界 CO_2 溶剂体系

超临界 CO_2 具有不易燃、价格低廉、无毒无害、溶解性好、传质速率高、物性易于调变、易与反应体系分离等优点,在替代传统有机溶剂方面引起了研究者的广泛关注。

Wang 等^[29]在超临界 CO_2 中进行了合成 V_E 的间歇反应,反应速率快, V_E 收率高,且反应结束后 CO_2 易与反应体系分离。Kokubo 等^[30]也采用超临界 CO_2 为溶剂,对比了合成 V_E 的间歇过程和连续过程,间歇反应中, V_E 选择性可达 97%,但收率不理想;连续反应中,在获得高选择性的同时, V_E 收率得到了改善,优化工艺条件下,选择性为 96%,收率达 80%。在超临界 CO_2 溶剂中合成 V_E ,通过改变超临界 CO_2 的压力,从而影响反应混合物的相行为和极性,能够实现对反应选择性和反应过程的有效调控。但由于超临界 CO_2 对 TMHQ 溶解性不高以及超临界反应需要高压条件,其应用前景受到了限制。

3.2 超临界 CO_2 /离子液体两相体系

离子液体与 CO_2 的极性和挥发性是两个极端,二者相互补充,能形成一个功能独特的体系。Blanchard 等^[31]报道了超临界 CO_2 在一些离子液体中溶解性好,溶解的超临界 CO_2 仍以独立相存在,而离子液体却不溶于超临界 CO_2 。将超临界 CO_2 /离子液体两相体系引入到催化反应中,超临界 CO_2 能将产物从离子液体中萃取出来,同时二者不发生相互污染。

Xing 等^[32]在超临界 CO₂ 中以磺酸功能化的离子液体[PSPy][BF₄]为催化剂,连续催化 TMHQ 与 IP 合成 V_E,在 100℃,CO₂ 压力 20MPa 时,获得了高达 90.4% 的 V_E 产率,并采用超临界 CO₂ 萃取的方法成功实现了产物与离子液体的分离。利用超临界 CO₂/离子液体两相体系连续合成 V_E 是一条新颖的研究路线,值得进一步探讨。

4 展望

近年来,国际国内市场对 V_E 产品的需求迅速增长,合成 V_E 占市场总量的 80%,大力发展合成 V_E 对满足日益增长的 V_E 需求具有重要意义。研究人员通过对合成 V_E 催化体系和溶剂体系进行改进,提高了产品纯度,使其能应用于保健品、化妆品及药品等高附加值产品中。但是,纳米金属氟化物催化剂、氟磺酸类催化剂、Nafion 树脂、离子液体催化剂高昂的价格以及超临界 CO₂ 所需要的高压反应条件,限制了其在工业生产中的大规模应用。随着催化剂制备技术及高压设备制造技术的进步和突破,新型催化体系及溶剂体系在合成 V_E 中的综合优势会不断凸显出来,未来将会在工业生产中广泛应用。

参考文献

- [1] Colombo M L. An update on vitamin E, tocopherol and tocotrienol—perspectives[J]. *Molecules*, 2010, 15: 2103–2113.
- [2] 林涛,王宇,梁晓光,等.分子蒸馏技术浓缩合成维生素 E[J]. *化工进展*, 2009, 28(3): 496–498.
- [3] Miyazawa T, Nakagawa K, Sookwong P. Health benefits of vitamin E in grains, cereals and green vegetables[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2011, 22: 651–654.
- [4] Yang W Y, Cahoon R E, Hunter S C, *et al.* Vitamin E biosynthesis: functional characterization of the monotoc homogentisate geranylgeranyl transferase[J]. *The Plant Journal*, 2011, 65: 206–217.
- [5] 王普善.维生素行业现状与发展建议(一)[J]. *精细与专用化学品*, 2007, 15(5): 1–4.
- [6] 杨俊娟,李西营,刘勇,等.2,3,5-三甲基氢醌制备工艺研究进展[J]. *化学研究*, 2011, 22(4): 94–99.
- [7] Monica Carril, Philipp Altmann, Werner Bonrath, *et al.* Methyltrioxorhenium-catalysed oxidation of pseudocumene in the presence of amphiphiles for the synthesis of vitamin E[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 722–724.
- [8] Monica Carril, Philipp Altmann, Werner Bonrath, *et al.* Methyltrioxorhenium-catalyzed oxidation of pseudocumene for vitamin E synthesis: A study of solvent and ligand effects[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 283: 55–67.
- [9] Guan Wei, Wang Cheng, Yun Xiao, *et al.* A mild and efficient oxidation of 2, 3, 6-trimethylphenol to trimethyl-1, 4-benzoquinone in ionic liquids[J]. *Catal Commun*, 2008, 9(10): 1979–1981.
- [10] Konstanze Möller, Gerrit Wienhöfer, Kristin Schröder, *et al.* Selective iron-catalyzed oxidation of phenols and arenes with hydrogen peroxide: synthesis of vitamin E intermediates and vitamin K₃[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16: 10300–10303.
- [11] Zhou Jian, Zhao Hua, Cui Xiao, *et al.* Hierarchical mesoporous TS-1 zeolite: a highly active and extraordinarily stable catalyst for the selective oxidation of 2, 3, 6-trimethylphenol[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(27): 4994–4996.
- [12] 梁诚.合成维生素 E 生产现状与发展趋势[J]. *广西化工*, 2001, 30(2): 21–24.
- [13] 唐志莲,邵其昌.以天然芳樟醇合成异植物醇[DB/OL]. (2006). <http://dbpub.cnki.net/grid2008/dbpub/brief.aspx?id=SNAD>
- [14] Gömöry J, Králik M, Kaszonyi A, *et al.* Study of (all-rac)- α -tocopherol synthesis from trimethylhydroquinone and isophytol at the presence of solid catalysts[J]. *Acta Chimica Slovaca*, 2010, 3(2): 110–121.
- [15] Wuttke S, Coman S M, Scholz G, *et al.* Novel sol-gel synthesis of acidic MgF_{2-x}(OH)_x Materials[J]. *Chem Eur J*, 2008, 14: 11488–11499.
- [16] Coman S M, Wuttke S, Vimont A, *et al.* Catalytic performance of nanoscopic, aluminium trifluoride based catalysts in the synthesis of (all-rac)- α -tocopherol[J]. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 2517–2524.
- [17] Candu N, Wuttke S, Kemnitz E, *et al.* Friedel-Crafts alkylations on nanoscopic inorganic fluorides[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 391: 169–174.
- [18] Ishihara K, Hasegawa A, Yamamoto H. Polystyrene-bound tetrafluorophenylbis(triflyl)methane as an organic solvent swellable and strong Brønsted acid catalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 4077–4079.
- [19] Ishihara K, Hasegawa A, Yamamoto H. A fluorous super Brønsted acid catalyst: Application to fluorous catalysis without fluorous solvents[J]. *Synlett*, 2002, 2(8): 1299–1301.
- [20] Hasegawa A, Ishihara K, Yamamoto H. Trimethylsilyl pentafluorophenylbis(trifluoromethanesulfonyl)methide as a super Lewis acid catalyst for the condensation of trimethylhydroquinone with isophytol[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 5731–5733.
- [21] Bonrath W, Haas A, Hoppmann E, *et al.* Synthesis of (all-rac)- α -tocopherol using fluorinated NH-acidic catalysts[J]. *Adv Synth Catal*, 2002, 344: 37–39.
- [22] Bonrath W, Dittel C, Giraudi L, *et al.* Rare earth triflate catalysts in the synthesis of vitamin E and its derivatives[J]. *Catalysis Today*, 2007, 121: 65–70.
- [23] Coman S M, Pop G, Stere C, *et al.* New heterogeneous catalysts for greener routes in the synthesis of fine chemicals[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251: 388–399.
- [24] Schager F, Bonrath W. Synthesis of d,l- α -Tocopherol using strong solid acids as catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 182: 282–284.
- [25] Harmer M A, Sun Q, Vega A J, *et al.* Nafion resin-silica nanocomposite solid acid catalysts. Microstructure processing property correlations[J]. *Green Chem*, 2000(2): 7–14.
- [26] Wang H, Xu B Q. Catalytic performance of Nafion/SiO₂ nanocomposites for the synthesis of α -tocopherol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 275: 247–255.

(下转第 387 页)

取技术结合起来,统筹运用多学科的知识,使酱油渣的利用成为一个有机的体系,达到无废物生产的目的。只有这样,才能既减轻工业废料处理负担,又可以实现资源利用的最大化,这不仅是企业的发展需求,同时更是社会发展的需要。

参考文献

- [1] 卜春文. 酱油渣的生物技术开发利用[J]. 饲料研究, 2001(12): 49-50.
- [2] 蒋爱国. 酱油渣醋渣加工优质饲料技术[J]. 农村新技术, 2008(10): 46-50.
- [3] 阎杰. 酿造酱油渣开发利用的研究进展[J]. 中国酿造, 2007(2): 5-8.
- [4] 马净丽. 延长酱油渣保存期的探讨[J]. 中国酿造, 2006(12): 49-50.
- [5] 王梅. 糟渣类饲料中的有毒物质及合理利用[J]. 上海畜牧兽医通讯, 2002(5): 30.
- [6] 杨明泉, 贾爱娟, 陈穗, 等. 利用酱油渣制备饲料主料的加工方法研究[J]. 中国食物与营养, 2010(7): 61-63.
- [7] Shirai F, Kunii K, Sato C, *et al.* Cultivation of microalgae in the solution from the desalting process of soy sauce waste treatment and utilization of the algal biomass for ethanol fermentation[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 1998(14): 839-842.
- [8] 卜春文. 利用生物技术开发酱油渣的实验[J]. 饲料研究, 2001(9): 27-28.
- [9] 邱宏端, 李明伟, 陈聪辉, 等. 耐盐红螺菌科细菌发酵酱油渣生产蛋白饲料的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(6): 118-121.
- [10] 戴德慧, 周利南, 冯纬, 等. 酱油渣食用菌发酵生产功能性饲料的研究[J]. 浙江农业科学, 2010(2): 406-408.
- [11] 张云舒, 张殿宇, 范燕敏. 酱油渣复合基质在番茄育苗上的使用效果研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(26): 11441-11443.
- [12] 张维民. 利用有机废弃物制造生物发酵活性有机肥料的生产方法及其装置: 中国, CN1425635A[P]. 2003-06-25.
- [13] 施安辉, 李丽莉, 施亚林, 等. 酿造固体渣类无废物生物工程处理技术的研究[J]. 中国酿造, 2007(8): 4-5.
- [14] 高玉荣, 王霞, 冯昌友. 酱油渣多菌混合发酵提高酱油质量的研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2000, 12(3): 102-104.
- [15] 庄桂, 韦梅生. 利用醋渣和酱油渣酿造鲜味剂的研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2005, 26(6): 24-27.
- [16] Asada C, Kondo Y, Sasaki C, *et al.* Bioconversion of soy sauce residue treated with steam explosion into ethanol by meicelase and mucor indicus[J]. Journal of Food Technology, 2010, 8(4): 187-190.
- [17] Hano T, Hirata M, Takanashi H. Approach to zero emission processes in food industry—case study for soy-sauce production process[J]. Journal of Water and Environment Technology, 2004(2): 1-7.
- [18] 付彦凯, 冷云伟, 李浩, 等. 酱油渣沼气发酵潜力研究[J]. 中国酿造, 2010(12): 142-144.
- [19] Esposito F, Arlotti G, Bonifati A M, *et al.* Antioxidant activity and dietary fiber in durum wheat bran by-products[J]. Food Research International, 2005, 38: 1167-1173.
- [20] 朱良, 胡振华. 酱油渣水不溶性膳食纤维提取工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2010(6): 20-22.
- [21] 王忠合. 酱油渣不溶性膳食纤维的制备及其功能特性研究[J]. 中国酿造, 2009, 203(2): 105-108.
- [22] 杨莹莹, 姚舜, 万海清, 等. 酱油渣中油脂提取工艺的研究及其脂肪酸成分分析[J]. 中国酿造, 2011(11): 174-177.
- [23] 张荣耀. 酱油渣的榨油方法: 中国, CN1539937A[P]. 2004-10-27.
- [24] 钟振声, 王亚丽, 齐玉堂, 等. 酱油渣中油脂的提取及其质量指标分析[J]. 中国油脂, 2006, 31(11): 21-22.
- [25] 王丽娟, 张永忠, 杨薇薇. 从酱油渣饼中提取大豆异黄酮的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(10): 167-169.
- [26] 王丽娟, 张永忠, 张丽丽. 超声波辅助法提取大豆酱油渣饼中大豆异黄酮[J]. 中国油脂, 2009, 34(5): 52-56.
- [27] 刘淑兰, 张永忠, 姚琪, 等. 亚临界水法提取大豆酱油渣饼中总异黄酮的研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(11): 64-67.
- [28] 何隽婷, 梁勇, 梁斯, 等. 酱油渣中大豆异黄酮的动态逆流提取及分离纯化研究[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2010(4): 80-85.
- [29] 张兴茂, 吴晖, 赖福饶. 酱油渣蛋白水解产物抗氧化性研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1200-1204.
- [30] 傅亮, 侯宗霞, 吴炳鸿, 等. 酱油渣豆中残留蛋白质的分布及可利用率研究[J]. 广东农业科学, 2012(4): 78-80.
- [31] 沈晗, 金志刚, 孙宝国, 等. 酱油渣多肽及其美拉德热反应产物的抗氧化性[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2010, 28(2): 6-9.
- [32] Yang B, Yang HS, Li J, *et al.* Amino acid composition, molecular weight distribution and antioxidant activity of protein hydrolysates of soy sauce lees[J]. Food Chemistry, 2011, 124: 551-555.
- [27] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, *et al.* Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 5962-5963.
- [28] Xing H B, Wang T, Zhou Z H, *et al.* d, l- α -tocopherol synthesis catalyzed by the Brønsted acidic ionic liquids[J]. Synthetic Communications, 2006, 36: 2433-2439.
- [29] Wang S N, Bonrath W, Pauling H, *et al.* The synthesis of d, l- α -tocopherol in supercritical media[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2000, 17: 135-143.
- [30] Kokubo Y, Hasegawa A, Kuwata S, *et al.* Synthesis of (all-rac)- α -tocopherol in Supercritical carbon dioxide: tuning of the product selectivity in batch and continuous-flow reactors[J]. Adv Synth Catal, 2005, 347: 220-224.
- [31] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, *et al.* Green processing using ionic liquid and carbon dioxide[J]. Nature, 1999: 399 28-29.
- [32] Xing H B, Wang T, Dai Y Y. Continuous synthesis of d, l- α -tocopherol catalyzed by sulfonic acid-functionalized ionic liquid in supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 49: 52-58.

(上接第 383 页)