

文章编号:1674-2869(2015)11-0006-04

# 仲十二醇的催化氢化法制备

舒 畅,曾天宇,杨海涛,张志鹏,奚 强\*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**针对仲十二醇的工业生产中会产生大量的副产烷酮的问题,以混合十二烷酮为原料,Ru 配合物为催化剂,经催化氢化制备仲十二醇.研究了催化剂用量、碱、温度、氢气压力、反应时间对氢化反应的影响,确定了较佳的工艺参数:十二烷酮与催化剂物质的量比为 50 000:1,叔丁醇钾为十二烷酮摩尔量的 1:100,氢气压力 3 MPa,反应温度 80 ℃,反应时间 10 小时.在此条件下,转化率可达 99.3%,产物经由红外吸收光谱表征.研究发现,催化剂在循环使用 30 次时仍具有较高活性,反应条件温和、环境友好,适合工业化生产.

**关键词:**催化氢化;十二烷酮;仲十二醇;Ru 催化剂

中图分类号:O623.4

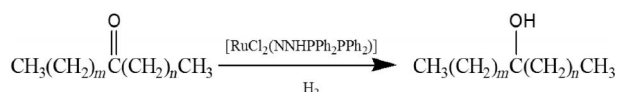
文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.11.002

## 0 引 言

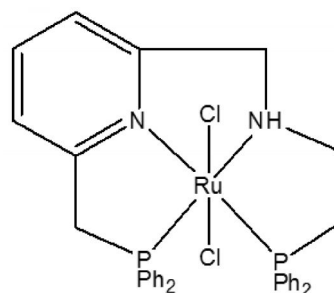
高级脂肪醇在精细化学品领域具有广泛的应用前景,可用于制造表面活性剂、洗涤剂、增塑剂和其他一些特种化学品,被广泛用于轻工、化工、冶金、医药等领域.当前脂肪醇市场面临供大于求的局面,如何降低生产成本将是生产厂商重点关注的问题<sup>[1]</sup>.工业上有大量的副产物混合十二烷酮,将十二烷酮还原为醇能大大减少生产成本,提高产品质量.

常用的还原方法有氢化物还原和催化氢化还原.常用的氢化物有氢化铝锂、硼氢化钠等<sup>[2-3]</sup>,氢化物还原常需当量或数个当量于底物的氢化物,副产物较多,后处理繁琐,使用成本高昂,且对环境危害大.催化氢化还原法操作简单、安全环保,催化剂使用量小且多能重复利用,是一种具有良好应用前景的还原方法<sup>[4-5]</sup>.我们发现 $[\text{RuCl}_2(\text{NNHPPH}_2\text{PPh}_2)]$ 催化剂<sup>[6-7]</sup>对十二烷酮氢化具有良好的催化活性,反应条件温和,操作简单,且对环境友好.我们采用单因素分析法,研究了催化剂用量、碱、温度、氢气压力及反应时间对十二烷酮催化氢化反应的影响.氢化反应式及 $[\text{RuCl}_2(\text{NNHPPH}_2\text{PPh}_2)]$ 催化剂具体结构如下:



其中, $m+n=9$ ;

$[\text{RuCl}_2(\text{NNHPPH}_2\text{PPh}_2)]$ :



## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

仪器:DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司);SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司);300 mL 不锈钢高压反应釜;ThermoFisher Nicolet 红外光谱仪(Thermo 公司);玻璃精馏塔装置(天津川友科技有限公司);GC-4000A 气相色谱仪(北京东西仪器).

试剂:混合十二烷酮(工业副产物,碳值 301、羟值 0.23); $[\text{RuCl}_2(\text{NNHPPH}_2\text{PPh}_2)]$ 催化剂(自制);氢气(纯度>99.99%);叔丁醇钾(国药试剂,分析纯);碳酸钾(国药试剂,分析纯);三乙胺(国药试剂,分析纯);乙醇钠(国药试剂,分析纯).

### 1.2 十二烷酮催化氢化还原

向高压反应釜具搅拌磁子,300 mL 中依次加

收稿日期:2015-09-21

作者简介:舒 畅(1990-),男,湖北汉川人,硕士研究生.研究方向:精细高分子、手性合成与拆分.\* 通信联系人

入混合十二烷酮 0.5 mol、催化剂 0.01 mmol,密闭高压釜,冲入氢气 3 MPa,对高压反应釜及连接管路检漏,确认无漏气后,冲换氢气 5 次置换釜内空气,冲入氢气 3 MPa,开启搅拌,缓慢升高油浴温度至釜温 80 ℃,搅拌反应 10 h.

待反应完成后将反应釜置于冰水浴中冷却,将反应液转入 250 mL 三口烧瓶,烧瓶上端接一塔板数约为 30 的精馏柱,在 5.985 Pa 下减压精馏,在 120~144 ℃收集轻组分,产物混合十二醇收集在 144~150 ℃馏分,测定其羟值、羰值、红外吸收光谱. 烧瓶内少量残液转回高压反应釜,补加混合十二烷酮 0.5 mol,使反应条件与初次相同,催化剂循环使用.

### 1.3 分析方法

羰值按 GB/T6324.6 测定;羟值按 GB/T16451-2008 测定;

转化率按下式计算:

$$\text{转化率}(\%) = (1 - \frac{\text{反应后体系羰值}}{\text{反应前体系羰值}}) \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的分析与表征

实验测得,产物混合十二醇羟值 298(十二醇理论羟值 301.1),酸值 0.059,羰值 0.296,质量分数 99.0%. 红外光谱图如图 1 所示,主要基团的红外特征吸收峰( $\text{cm}^{-1}$ )为:3 353(O—H 伸缩振动);2 957( $-\text{CH}_3$  不对称伸缩振动);2 926( $-\text{CH}_2-$  不对称伸缩振动);2 855( $-\text{CH}_2-$  对称伸缩振动);1 465( $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-$  变形振动);1 377( $-\text{CH}_3$  对称伸变形振动);1 119(仲醇 C—O 伸缩振动);722( $-\text{CH}_2-$  面内摇摆振动).

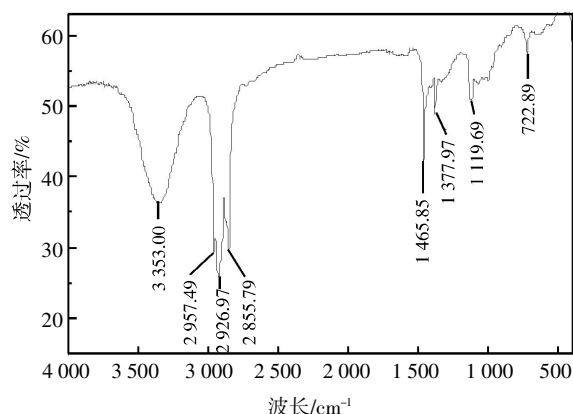


图 1 产物红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of product

### 2.2 催化剂用量的影响

取混合十二烷酮 0.5 mol,叔丁醇钾 5 mmol,

改变催化剂用量作对比试验,在氢气压力 3 MPa,温度 80 ℃条件下,反应 10 h,催化剂用量对氢化反应的影响见图 2.

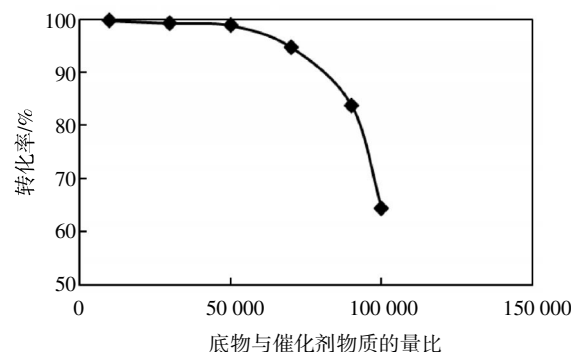


图 2 催化剂用量对转化率的影响

Fig.2 Effect of catalyst amount on conversion rate of hydrogenation

从图 2 可以看出,在给定的实验条件下,氢化反应转化率随催化剂用量的增加而增加,混合十二烷酮与催化剂物质的量比在 100 000 至 50 000 区间,转化率有明显提高.这是因为增加催化剂的浓度,催化剂活性物种浓度随之增加,从而加快了反应的进行.继续提高催化剂用量,转化率变化趋于平缓.综合考虑氢化效率和经济性,混合十二烷酮与催化剂物质的量比以 50 000:1 为宜.

### 2.3 助催化剂碱的影响

取混合十二烷酮 0.5 mol,催化剂 0.01 mmol,在氢气压力 3 MPa,温度 80 ℃条件下,反应 10 h,碱对氢化反应的影响见表 1.

表 1 碱对氢化反应的影响

Table1 Effect of base on conversion rate of hydrogenation

碱	碱与底物摩尔比	转化率%
三乙胺	0.01	92.3
碳酸钾	0.01	91.7
乙醇钠	0.01	96.1
叔丁醇钾	0.005	94.7
叔丁醇钾	0.01	99.3
叔丁醇钾	0.015	97.1

本研究所采用的 Ru 催化剂需要一定量的碱使之活化,由表 1 可知,在选用的四种碱中,叔丁醇钾的助催化效果最好,其摩尔量为十二烷酮 1% 时转化率最高.因此,确定助催化剂为叔丁醇钾,使用量为十二烷酮摩尔量的 1%.

### 2.4 反应温度的影响

取混合十二烷酮 0.5 mol,催化剂 0.01 mmol,叔丁醇钾 5 mmol,氢气压力 3 MPa,反应 10 h,改

变反应温度作对比实验,反应温度对氢化反应的影响见图 3.

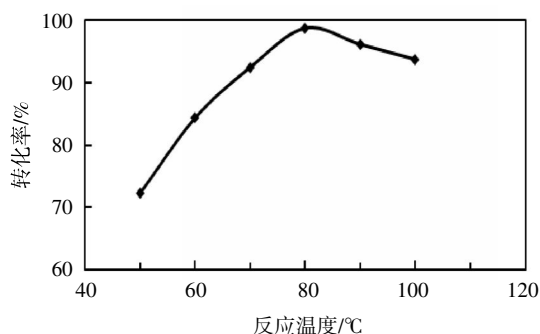


图 3 反应温度对氢化反应的影响

Fig.3 Effect of temperature on conversion rate of hydrogenation

从图 3 可以看出,随着反应温度升高,转化率增加,在 80 ℃达到极大值,此时催化剂活性最高,反应温度超过 80 ℃后,转化率降低,催化剂活性降低.因此,反应温度在 80 ℃最佳.

## 2.5 氢气压力的影响

取混合十二烷酮 0.5 mol,催化剂 0.01 mmol,叔丁醇钾 5 mmol,温度 80 ℃,反应 5 h,改变氢气压力作对比实验,氢气压力对氢化反应的影响见图 4.

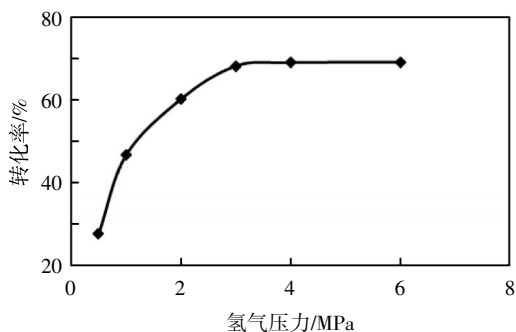


图 4 氢气压力对氢化反应的影响

Fig.4 Effect of hydrogen pressure on conversion rate of hydrogenation

从图 4 可以看出,随着氢气压力增加,氢化反应转化率不断提高,当氢气压力增加到 3 MPa 时,反应转化率达到 99.3%,继续增加氢气压力反应转化率基本不再提高.这可能是由于氢气压力影响氢气向液相的传质效率,氢气压力越大,氢气向液相的传质动力越大,氢气压力高于 3 MPa 时,氢气压力不再是主要影响因素,由此确定合适的氢气压力为 3 MPa.

## 2.6 反应时间的影响

取混合十二烷酮 0.5 mol,催化剂 0.01 mmol,

叔丁醇钾 5 mmol,在氢气压力 3 MPa,温度 80 ℃条件下,考察了反应时间对氢化反应的影响,结果如图 5.

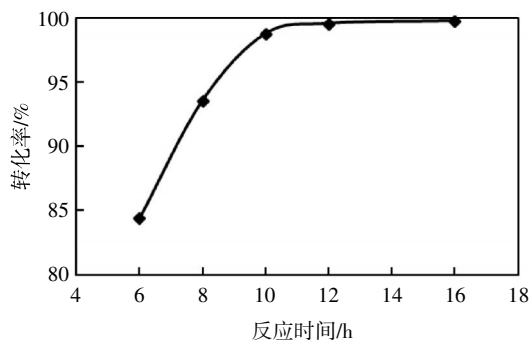


图 5 反应时间对氢化反应的影响

Fig.5 Effect of reaction time on conversion rate of hydrogenation

从图 5 可以看出,随着反应时间的增加,转化率逐渐增大,超过 10 h 后转化率提高十分有限,而能耗却大大增加.从经济角度考虑,合适的反应时间为 10 h.

## 2.7 催化剂的循环套用

取混合十二烷酮 0.5 mol,催化剂 0.01 mmol,叔丁醇钾 5 mmol,在氢气压力 3 MPa,温度 80 ℃条件下,反应 10 h,反应完成后,经减压蒸馏蒸出产物,催化剂留存于少量残液中,补加混合十二烷酮,按初次条件反应,多次套用结果见图 6.

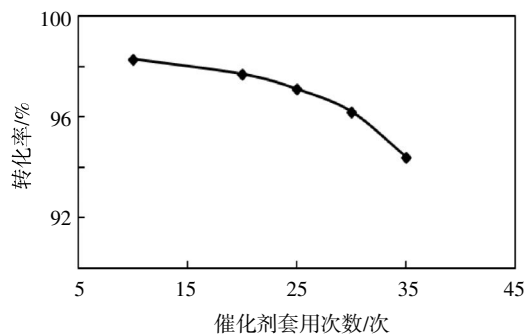


图 6 催化剂的循环套用

Fig.6 Effect of catalyst recycling on conversion rate of hydrogenation

由图 6 可知,催化剂在套用 30 次后混合十二醇仍有很高的收率,就整个反应而言,催化剂成本几可忽略不计.

## 3 结 语

本研究以混合十二烷酮为原料,采用 NNHPP 型 Ru 配合物作催化剂,经氢化还原得到混合十二醇,并通过红外吸收光谱对产物进行了表征.

研究表明,催化剂对混合十二烷酮的氢化反应具有很好的催化活性,最佳氢化反应条件为:混合十二烷酮与催化剂物质的量比为 50 000:1,叔丁醇钾为十二烷酮摩尔量的 1%,氢气压力为 3 MPa,反应温度为 80 ℃,反应时间为 10 h,催化剂可循环套用 30 次.最佳反应条件下转化率可达99.3%.

#### 参考文献:

- [1] 印祖伟. 国内脂肪醇市场现状与发展趋势(待续)[J]. 日用化学品科学, 2007, 30(5): 5-7.  
YIN Zu-wei. Market and development trend of fatty alcohol in China [J]. Detergent & Cosmetics, 2007, 30(5):5-7.(in Chinese)
- [2] YAKABE S,HIRANO M, MORIMOTO T. Alumina-assisted reduction of carbonyl compounds with sodium borohydride in hexane [J]. Canadian Journal of Chemistry, 76(12), 1998:1916-1921.
- [3] NING Xiao-Shan, DONG Xue-Jiao, XIAO Zu-Feng, et al. Ion-Pair-Catalyzed sodium borohydride reduction in aprotic organic solvents [J]. Asian Journal of Organic Chemistry, 2015, 4(4):333-336.
- [4] ZHOU Xiao-yu, WANG Duo-sheng, BAO Ming, et al. Palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation of simple ketones activated by Bronsted acids [J]. Tetrahedron Letters, 2011, 52(22):2826-2829.
- [5] BARATTA W, BARBATO C, MAGNOLIA S, et al. Chiral and Nonchiral  $[\text{OsX}_2(\text{diphosphane})(\text{diamine})]$  ( $\text{X}: \text{Cl}, \text{OCH}_2\text{CF}_3$ ) complexes for fast hydrogenation of carbonyl compounds [J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(10):3201-3206.
- [6] TAN Xue-feng, YAN Wang, LIU Yuan-hua, et al. Highly efficient tetradentate ruthenium catalyst for ester reduction; especially for hydrogenation of fatty acid esters[J]. Organic Letters, 2015, 17(3):454-457.
- [7] 张绪穆, 谭雪锋. 含 2-氨基吡啶基四齿配体的配合物及其应用:中国, 103709196(A)[P]. 2014-04-09.  
ZHANG Xu-mu, TAN Xue-feng. Complex containing 2-aminopyridine tetradentate ligand and application thereof: CN, 103709196 (A) [P]. 2014-04-09. (in Chinese)

## Synthesis of secondary dodecanol by catalytic hydrogenation

SHU Chang, ZENG Tian-yu, YANG Hai-tao, ZHANG Zhi-peng, XI Qiang

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Aimed at large amounts of by-product ketones generated in the industrial preparation process, the secondary dodecanol was synthesized by catalytic hydrogenation using *n*-dodecanone ( $n=2-6$ ) as started material and ruthenium complex as catalyst. The effects of the amount of catalyst, base, temperature, hydrogen pressure and reaction time on the hydrogenation were investigated. The optimum parameters are obtained at the molar ratio of dodecanone and catalyst of 50 000:1, the molar ratio of KOtBu and dodecanone of 1:100, hydrogen pressure of 3 MPa, reaction temperature of 80 ℃ and reaction time of 10 h. At this condition, the conversion rate of hydrogenation is up to 99.3%. The product was characterized by infrared spectroscopy. The catalyst still maintain its activation after 30 times recycling, which demonstrated that the method is mild, environmentally-friendly and feasible to industrial production.

**Key words:** catalytic hydrogenation; dodecanone; secondary dodecanol; ruthenium catalyst

本文编辑:张 瑞