



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102603473 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210009205. 7

(22) 申请日 2012. 01. 13

(71) 申请人 河北科技大学

地址 050018 河北省石家庄市裕华东路 70  
号

(72) 发明人 孙凤霞 孟冬生 张炳烛 毛春丽

(51) Int. Cl.

*C07C 29/145* (2006. 01)

*C07C 29/141* (2006. 01)

*C07C 33/22* (2006. 01)

*C07C 33/30* (2006. 01)

*C07C 31/10* (2006. 01)

*C07C 33/20* (2006. 01)

*C07C 31/12* (2006. 01)

*C07C 31/125* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法

(57) 摘要

本发明属于化工有机合成领域,具体涉及一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,它在高压釜中加入羰基化合物,溶剂,催化剂,调节 pH 在 8 ~ 11 的范围,以氢气为氢源,一定温度和压力下实现化合物的选择性加氢制备相应醇,本发明提供的方法可以只对化合物中的羰基加氢,对化合物中所含双键或苯环不加氢,其选择性高于 98%,收率高于 95%。

1. 一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,其特征是它包括以下步骤:

在高压釜中加入羰基化合物、溶剂、催化剂,调节 pH 在 8 ~ 11 的范围,然后密封高压釜,充氮气至压力为 3.0MPa 置换釜内空气,再充氢气至压力为 3.0MPa 置换釜内氮气,固定氢气初始压力为 0.1 ~ 5.0MPa,反应温度控制在 20 ~ 80℃左右,直至反应釜内不再吸氢为止,反应结束,滤出催化剂,滤液浓缩,得到相应的醇产品;

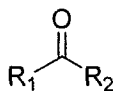
所述溶剂为纯水或纯低碳醇(碳数小于 4)中的一种或多种;

所述的催化剂是在雷尼镍催化剂(Raney Ni)中添加氢氧化镍 Ni(OH)<sub>2</sub>、氢氧化钙 Ca(OH)<sub>2</sub>、氧化铝 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,各物质组分以其重量计为:Raney Ni 的含量为 80 ~ 98.9%,Ni(OH)<sub>2</sub> 的含量为 0.5 ~ 8.0%,Ca(OH)<sub>2</sub> 的含量为 0.5 ~ 8.0%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 0.1 ~ 4.0%,总量为 100%;

所述溶剂体积(毫升)与羰基化合物的质量(克)之比为 3 : 1 ~ 30 : 1。

所述羰基化合物的质量(克)与催化剂的质量(克)之比为 3 : 1 ~ 6 : 1。

2. 如权利要求书 1 所述的一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,其特征是:所述的羰基化合物具有通式(I):



( I )

其中,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>可以是相同的或不同的,分别代表氢原子、脂肪族烃基、芳香族烃基,所述的脂肪烃基为饱和烷基或不饱和烷基,所述芳香烃基为苯基或取代苯基或其它芳香基。

3. 如权利要求书 1 所述的一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,其特征是:

所述的调节 pH 值在 8 ~ 11 的范围所用的碱性物质为有机碱或无机碱,所述有机碱为三乙胺、吡啶、甲胺、二甲胺、乙胺中的一种,所述无机碱为碱金属的无机盐。

4. 如权利要求书 3 所述的一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,其特征是:

所述碱金属的无机盐为碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠或氢氧化钾中的一种。

5. 如权利要求书 1 所述的一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,其特征是:

所述的溶剂为纯水。

## 一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域,具体涉及一种用于羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法。

### 背景技术

[0002] 醇类化合物在医药及日常生活中的用途十分广泛,如:1-苯乙醇在香料制造业中广泛用于香气调和,并作为玫瑰花香的主要成分用于各种玫瑰油、精油的合成。甲基异丁基甲醇是一种性能优良的中沸点溶剂,广泛用于农药、医药、纤维素、粘结剂、合成树脂及树脂类汽车涂料。催化氢化苯丙酮制得的1-苯丙醇为苯基醇类利胆药,具有较强的利胆作用和轻的解痉作用,可用于胆囊炎、胆石病、高胆固醇血症胆道感染等症的治疗。

[0003] 目前,羰基化合物加氢生成相应醇的方法包括:化学还原法和催化加氢还原法。化学还原法是采用  $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$  等还原剂进行还原,其中  $\text{NaBH}_4$  和  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$  只还原羰基,不还原其他不饱和基团,选择性较高,如:麦尔外英-彭道尔夫(Meerwein-Ponndorf)反应,将羰基化合物和异丙醇铝或叔丁醇铝,在苯或甲苯中加热,羰基化合物被还原成醇,而其他不饱和基团不受影响。但化学还原法还适合于实验室小批量使用。催化加氢还原法是在催化剂的作用下还原,该方法以  $\text{H}_2$  为原料比较符合原子经济性且产率高,但选择性较差,如果分子中含有  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$  等不饱和基团,也都被还原。

### 发明内容

[0004] 本发明针对现有技术中的缺点提供一种操作简单、成本低、选择性好、收率高的羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法。

[0005] 本发明通过以下技术方案予以实现:

[0006] 本发明一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,它包括以下步骤:

[0007] 在高压釜中加入羰基化合物、溶剂、催化剂,调节 pH 在 8~11 的范围,然后密封高压釜,充氮气至压力为 3.0MPa 置换釜内空气,再充氢气至压力为 3.0MPa 置换釜内氮气,固定氢气初始压力为 0.1~5.0MPa,反应温度控制在 20~80℃ 左右,直至反应釜内不再吸氢为止,反应结束,滤出催化剂,滤液浓缩,得到相应的醇产品。

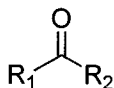
[0008] 所述溶剂为纯水或纯低碳醇(碳数小于 4)中的一种或多种。

[0009] 所述的催化剂是在雷尼镍催化剂(Raney Ni)中添加氢氧化镍  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、氢氧化钙  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,各物质组分以其重量计为:RaneyNi 的含量为 80~98.9%,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的含量为 0.5~8.0%,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量为 0.5~8.0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为 0.1~4.0%,总量为 100%。

[0010] 所述溶剂体积(毫升)与羰基化合物的质量(克)之比为 3:1~30:1。

[0011] 所述羰基化合物的质量(克)与催化剂的质量(克)之比为 3:1~6:1。

[0012] 优选的,所述的一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法,所述的羰基化合物具有通式(I):



( I )

[0013] 其中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  可以是相同的或不同的, 分别代表氢原子、脂肪族烃基、芳香族烃基, 所述的脂肪烃基为饱和烷基或不饱和烷基, 所述芳香烃基为苯基或取代苯基或其它芳香基。

[0014] 优选的, 所述的一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法, 所述的调节 pH 值在 8 ~ 11 的范围所用的碱性物质为有机碱或无机碱, 所述有机碱为三乙胺、吡啶、甲胺、二甲胺、乙胺中的一种, 所述无机碱为碱金属的无机盐。

[0015] 优选的, 所述碱金属的无机盐为碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠或氢氧化钾中的一种

[0016] 优选的, 所述的一种羰基化合物选择性加氢制备相应醇的方法, 所述的溶剂为纯水。

[0017] 本发明与现有技术相比, 具有以下优点:

[0018] 本发明以羰基化合物为原料, 在催化剂的作用下, 加入溶剂, 并调节 pH 为 8 ~ 11 的范围, 直接与氢气反应生成相应的醇。本发明方法只对化合物中的羰基加氢, 对化合物中所含双键或苯环不加氢, 其加氢选择性高于 98%, 产品收率高于 95%。本方法操作简单, 成本低, 选择性好, 收率高, 是羰基化合物选择性加氢制备相应醇的良好工艺。

### 具体实施方式

[0019] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明:

[0020] 实施例 1

[0021] 在高压加氢釜中加入水 600 毫升, 苯乙酮 100 克和催化剂 20 克, 用氢氧化钾调节溶液的 pH 值为 9.0, 其中所用催化剂中 Raney Ni 的含量为 90.0 质量%,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的含量为 4.0 质量%,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量为 4.0 质量%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为 2.0 质量%, 密封高压釜, 充氮气至 3.0MPa 置换釜内空气, 再充氢气至 3.0MPa 置换釜内氮气, 固定氢气初始压力为 3.0MPa, 转速为 840 转 / 分钟, 反应温度控制在 50℃ 左右, 转速为 840 转 / 分钟, 直至氢气压力不再变化为止, 反应结束。滤出催化剂, 滤液用乙酸乙酯萃取, 浓缩, 称重 99.4 克, 1- 苯乙醇的收率为 97%, 选择性为 99.2%。

[0022] 产品用气相色谱检测, 气相条件为柱温: 140℃, 气化: 220℃, 检测: 230℃;

[0023] 1- 苯乙醇出峰时间: 12.063min;

[0024] 1- 苯乙醇面积归一: 99.2%。

[0025] 实施例 2

[0026] 在高压加氢釜中加入乙醇 500 毫升, 4- 苯基 -3- 丁烯 -2- 酮 100 克和催化剂 20 克, 用碳酸钾调节溶液的 pH 为 9.5, 其中所用催化剂中 Raney Ni 的含量为 95.0 质量%,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的含量为 1.5 质量%,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量为 1.5 质量%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为 2.0 质量%, 密封高压釜, 充氮气至 3.0MPa 置换釜内空气, 再充氢气至 3.0MPa 置换釜内氮气, 固定氢气初始压力为 2.5MPa, 反应温度控制在 45℃ 左右, 转速为 760 转 / 分钟, 直至氢气压力不再变化为止, 反应结束。滤出催化剂, 滤液浓缩, 称重 99.5 克, 4- 苯基 -3- 丁烯 -2- 醇的收率达到 97.9%, 选择性为 99.7%。产品用气相色谱检测, 气相条件为柱温: 200℃, 气化: 230℃, 检

测 :250℃ ;

[0027] 4- 苯基 -3- 丁烯 -2- 醇出峰时间 :15.129min ;

[0028] 4- 苯基 -3- 丁烯 -2- 醇面积归一 :99.7%。

[0029] 实施例 3

[0030] 在高压加氢釜中加入水 500 毫升,丙酮 100 克和催化剂 20 克,用碳酸钠调节溶液的 pH 为 8.5,其中所用催化剂中 Raney Ni 的含量为 92.0 质量%, Ni(OH)<sub>2</sub> 的含量为 3.5 质量%, Ca(OH)<sub>2</sub> 的含量为 3.5 质量%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 1.0 质量%,密封高压釜,充氮气至 3.0MPa 置换釜内空气,再充氢气至 3.0MPa 置换釜内氮气,固定氢气初始压力为 2.5MPa,反应温度控制在 55℃左右,转速为 620 转 / 分钟,直至氢气压力不再变化为止,反应结束。滤出催化剂,滤液用乙酸乙酯萃取,浓缩,称重 100.9 克,异丙醇的收率达到 97.3%,选择性为 99.7%。产品用气相色谱检测,气相条件为柱温 :60℃,气化 :150℃,检测 :250℃,

[0031] 异丙醇出峰时间 :4.402min ;

[0032] 异丙醇面积归一 :99.7%。

[0033] 实施例 4

[0034] 在高压加氢釜中加入水和甲醇的混合物 550 毫升,其中水和甲醇体积比为 1 : 2,苯丙酮 30 克和催化剂 10 克,用三乙胺调节溶液的 pH 为 8.5,其中所用催化剂中 Raney Ni 的含量为 98.0 质量%, Ni(OH)<sub>2</sub> 的含量为 0.8 质量%, Ca(OH)<sub>2</sub> 的含量为 0.8 质量%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 0.4 质量%,密封高压釜,充氮气至 3.0MPa 置换釜内空气,再充氢气至 3.0MPa 置换釜内氮气,固定氢气初始压力为 3.5MPa,反应温度控制在 55℃左右,转速为 800 转 / 分钟,直至氢气压力不再变化为止,反应结束。滤出催化剂,滤液浓缩,称重 30.0 克,1- 苯丙醇的收率达到 98.2%,选择性为 99.5%。产品用气相色谱检测,气相条件为柱温 :200℃,气化 :230℃,检测 :250℃ ;

[0035] 1- 苯丙醇出峰时间 :7.721min ;

[0036] 1- 苯丙醇面积归一 :99.5%。

[0037] 实施例 5

[0038] 在高压加氢釜中加入甲醇 450 毫升,对甲基苯乙酮 20 克和催化剂 6 克,用三乙胺调节溶液的 pH 为 10,其中所用催化剂中 Raney Ni 的含量为 89.0 质量%, Ni(OH)<sub>2</sub> 的含量为 4.0 质量%, Ca(OH)<sub>2</sub> 的含量为 4.0 质量%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 3.0 质量%,密封高压釜,充氮气至 3.0MPa 置换釜内空气,再充氢气至 3.0MPa 置换釜内氮气,固定氢气初始压力为 4.0MPa,反应温度控制在 50℃左右,转速为 840 转 / 分钟,直至氢气压力不再变化为止,反应结束。滤出催化剂,滤液浓缩,称重 20 克,1-(4- 甲基苯基) 乙醇的收率达到 98.2%,选择性达到了 99.7%。产品用气相色谱检测,气相条件为柱温 :170℃,气化 :220℃,检测 :230℃ ;

[0039] 1-(4- 甲基苯基) 乙醇出峰时间 :16.274min ;

[0040] 1-(4- 甲基苯基) 乙醇面积归一 :99.7%。

[0041] 实施例 6

[0042] 在高压加氢釜中加入异丙醇 500 毫升,对甲基苯丙酮 30 克和催化剂 10 克,用三乙胺调节溶液的 pH 值为 9.0,其中所用催化剂中 Raney Ni 的含量为 98.0 质量%, Ni(OH)<sub>2</sub> 的含量为 0.7 质量%, Ca(OH)<sub>2</sub> 的含量为 0.7 质量%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 0.6 质量%,密封高压釜,充氮气至 3.0MPa 置换釜内空气,再充氢气至 3.0MPa 置换釜内氮气,固定氢气初始压力为

4.0MPa,反应温度控制在70℃左右,转速为840转/分钟,直至氢气压力不再变化为止,反应结束。滤出催化剂,滤液浓缩,称重30.1克,1-(4-甲基)-1-丙醇的收率达到98.6%,选择性为99.6%。产品用气相色谱检测,气相条件为柱温:200℃,气化:220℃,检测:230℃;

[0043] 1-(4-甲基)-1-丙醇出峰时间:9.085min;

[0044] 1-(4-甲基)-1-丙醇面积归一:99.6%。

[0045] 实施例7

[0046] 在高压加氢釜中加入甲醇400毫升,苯甲醛30克和催化剂6克,用碳酸钠调节溶液的pH值为9.5,其中所用催化剂中Raney Ni的含量为92.0质量%,Ni(OH)<sub>2</sub>的含量为3.5质量%,Ca(OH)<sub>2</sub>的含量为3.5质量%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为1.0质量%,密封高压釜,充氮气至3.0MPa置换釜内空气,再充氢气至3.0MPa置换釜内氮气,固定氢气初始压力为3.0MPa,反应温度控制在60℃左右,转速为760转/分钟,直至氢气压力不再变化为止,反应结束。滤出催化剂,滤液浓缩,称重30.3克,苯甲醇的收率达到97.4%,选择性达到了98.2%。产品用气相色谱检测,气相条件为柱温:140℃,气化:220℃,检测:230℃;

[0047] 苯甲醇出峰时间:11.731min;

[0048] 苯甲醇面积归一:98.2%。

[0049] 实施例8

[0050] 在高压加氢釜中加入水400毫升,甲基异丁基甲酮100克和催化剂20克,用碳酸钠调节溶液的pH值为10.0,其中所用催化剂中Raney Ni的含量为96.0质量%,Ni(OH)<sub>2</sub>的含量为1.5质量%,Ca(OH)<sub>2</sub>的含量为1.5质量%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为1.0质量%,密封高压釜,充氮气至3.0MPa置换釜内空气,再充氢气至3.0MPa置换釜内氮气,固定氢气初始压力为2.0MPa,反应温度控制在50℃左右,转速为620转/分钟,直至氢气压力不再变化为止,反应结束。滤出催化剂,滤液用乙酸乙酯萃取,浓缩,称重99.7克,甲基异丁基甲醇的收率达到96.6%,选择性达到了98.8%。产品用气相色谱检测,气相条件为柱温:60℃,气化:140℃,检测:160℃;

[0051] 甲基异丁基甲醇出峰时间:10.046min;

[0052] 甲基异丁基甲醇面积归一:98.8%。

[0053] 实施例9

[0054] 在高压加氢釜中加入水400毫升,丁酮100克和催化剂20克,用碳酸氢钠调节溶液的pH值为10.0,其中所用催化剂中Raney Ni的含量为92.0质量%,Ni(OH)<sub>2</sub>的含量为2.0质量%,Ca(OH)<sub>2</sub>的含量为2.0质量%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为4.0质量%,密封高压釜,充氮气至3.0MPa置换釜内空气,再充氢气至3.0MPa置换釜内氮气,固定氢气初始压力为2.5MPa,反应温度控制在80℃左右,转速为580转/分钟,直至氢气压力不再变化为止,反应结束。滤出催化剂,滤液用乙酸乙酯萃取,浓缩,称重100.9克,2-丁醇的收率达到96.6%,选择性达到了98.7%。产品用气相色谱检测,气相条件为柱温:60℃,气化:140℃,检测:160℃;

[0055] 2-丁醇出峰时间:5.712min;

[0056] 2-丁醇面积归一:98.7%。

[0057] 实施例1-9的实验结果表明,采用本发明提供的方法对羰基化合物加氢制备相应醇,成本低,产品收率高,选择性好。