

# 双亲分子筛催化剂上 1-十二烯 直接水合制备 2-十二醇的研究

胥琦, 牛超群, 晁自胜\*

(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**针对 1-十二烯水合制 2-十二醇反应, 开展了催化剂制备和筛选以及反应工艺条件优化的研究。结果表明, 在各种催化剂中, 通过负载磷酸和双亲改性的  $\beta$  分子筛催化剂对于 1-十二烯水合制 2-十二醇反应具有最佳的催化活性。在该催化剂下, 在优化的反应条件下  $C_{12}$  醇单程收率和选择性分别为 5.5% 和 100%。

**关键词:**直接水合; 2-十二醇; 分子筛

中图分类号: TQ214

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0277-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.056

## Direct hydration of 1-dodecene to 2-dodecanol over amphiphilic molecular sieve catalyst

XU Qi, NIU Chao-qun, CHAO Zi-sheng\*

(College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology,  
Changsha 410114, China)

**Abstract:** The direct hydration of olefins to corresponding alkanols is of significant importance in both the theoretical and industrial areas. In view of the hydration of 1-C<sub>12</sub> olefin to 2-C<sub>12</sub> alkanol, research is performed on the preparation and screening of the catalysts as well as the influence of reaction parameters. It is found among various catalysts, the amphiphilic phosphotungstic acid-supported  $\beta$  zeolite catalyst behaves the best, over which the single pass yield and selectivity of dodecanol achieve 5.5% and 100%, respectively under optimized reaction conditions.

**Key words:** direct hydration; 2-dodecanol; molecular sieve

烯烃水合反应是一类由烯烃与水直接化合生成醇的绿色化学反应<sup>[1]</sup>, 具有原子经济性, 且相对于醇的其他生产途径, 还具有流程简单、成本低廉等优点。因此, 烯烃水合反应具有广阔的发展前景。然而, 由于烯烃难溶于水, 导致烯烃水合反应速度非常慢, 必须在催化剂的作用下才能进行。用于烯烃水合反应的催化剂主要为酸催化剂, 包括液体酸或固体酸催化剂。液体酸催化剂存在腐蚀设备、难以分离回收从而导致环境污染等缺点<sup>[2]</sup>; 固体酸催化剂克服了液体酸催化剂的上述缺点, 但也存在一个主要问题, 即反应体系由固-液-液或固-液-气三相组成, 难以形成催化剂-烯烃-水之间稳定的三相界面, 导致催化反应效果很差<sup>[3-4]</sup>。此外, 目前在文献报道中研究较多的是  $C_1 \sim C_6$  小分子烯烃(例如: 乙烯、丙烯、异丁烯、环己烯等)水合制相应醇的反应<sup>[5-12]</sup>, 而关于高级烯烃水合反应的研究则相对较少。因此, 研究开发用于烯烃特别是高级烯烃水合

制醇的高性能固体酸催化剂极具理论意义。

十二醇可发生酯化、醚化和胺化等反应, 是制备高效表面活性剂、杀菌剂、化妆品、增塑剂、植物生长调节剂、润滑油添加剂等多种精细和特种化学品的原料, 在轻工、化工、冶金、医药等行业具有广泛而重要的应用<sup>[13]</sup>。目前, 十二醇的工业化生产途径主要是通过椰子油连续高压加氢或椰子油/甲醇酯交换加氢法, 存在着原料来源有限、操作过程复杂和条件苛刻等不足。十二碳烯是一种易于获得的石油产品, 可由丙烯四聚或由石蜡裂解所得  $C_{10} \sim C_{14}$  馏分中分离得到。因此, 研究十二碳烯水合制十二醇特别是相关催化剂, 具有重要的实际应用价值。

分子筛是一类重要的催化剂, 具有择形选择性、高且可调变的酸度、大的比表面积以及良好的热稳定性和水热稳定性等性能特点<sup>[14]</sup>, 在石油化工和有机合成反应过程中具有广泛而重要的应用<sup>[15-19]</sup>。特别是在酸催化反应过程中, 采用无毒无腐蚀性的

收稿日期: 2021-04-19; 修回日期: 2021-06-15

作者简介: 胥琦 (1994-), 男, 硕士生, 研究方向为材料科学; 晁自胜 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料的合成与绿色催化化学, 通讯联系人, zschao@yahoo.com。

分子筛多相催化剂替代有毒和腐蚀性的液体酸催化剂,符合绿色化学化工的发展理念和趋势。

本文对十二碳烯水合反应催化剂的制备以及反应条件(温度、时间、压力、原料比)进行了初步研究。对于开发高性能烯烃水合催化剂以及今后深入研究十二碳烯等高级烯烃的水合反应具有借鉴作用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

未改性分子筛(Y型、 $\beta$ 型和ZSM-5型)为市售工业化产品;磷钨酸、氯化铵、乙酸乙酯、丙基三氯硅烷、丙酮(CP)、二甲基乙酰胺(DMAc)及N-甲基吡咯烷酮(NMP)购于国药集团化学试剂公司,均为分析纯;1-十二烯由某石化企业提供,纯度98%;2-十二醇标样购于阿拉丁试剂有限公司,色谱纯。

日本捷欧路 JEC-3000FC 扫描电子显微镜(SEM,加速电压15 kV);日本岛津 IRTracer-100 红外光谱仪(FT-IR,扫描速度200  $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ );东莞鼎盛 SDC-350 接触角仪。

### 1.2 方法

将一定水烯比(WDR)的去离子水和1-十二烯混合,根据水烯比的不同,控制水烯总体积大约在120~200 mL,将未成型的催化剂研磨成粉状加入混合物中,预搅拌后混合加入反应釜中。之后在反应釜上调控反应温度、搅拌速度,并定时取样。反应不另加压,但保持密封并持续保温。

### 1.3 催化剂初筛

首先使水和1-十二烯在敞开体系中反应,不添加催化剂,温度范围80~120 $^{\circ}\text{C}$ 、水烯比0.1~100,发现1-十二烯均无转化。因此改为在密封的高温高压反应釜中进行,并测试了一系列分子筛的反应收率(表1),据此结果对催化剂进行了初步筛选。

表1 未改性分子筛催化剂的反应收率

催化剂	Si/Al	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/ h	水烯比	压力/ MPa	收率/ %
$\beta$ 型	20~30	180	5	3	0.9	2.4
	40~60	180	5	3	0.9	1.1
	60~80	180	5	3	0.9	0
Y型	4~5	180	5	3	0.9	2.3
	5.5~7	180	5	3	0.9	0
	8~9.5	180	5	3	0.9	0
ZSM-5型	25~30	180	5	3	0.9	1.2
	80~100	180	5	3	0.9	0.5
	230~350	180	5	3	0.9	0.3

实验过程中未加压,记录压力均为对应水烯比的饱和蒸汽压。

从表1中可以看出,在所考察的Y型、 $\beta$ 型和ZSM-5型3类分子筛催化剂上,随着分子筛骨架Si/Al的升高,2-醇的收率均呈现下降趋势。这是由于烯烃水合是属于酸催化反应,而随着分子筛骨架Si/Al的升高,其酸中心浓度下降,催化活性位数量减少,导致催化活性下降。在3类分子筛催化剂中,2-十二醇收率在 $\beta$ 型上最高(2.4%),Y型次之(2.3%),而ZSM-5型最小(1.2%)。这种结果是由于Y和 $\beta$ 均属于十二元环分子筛<sup>[20-21]</sup>,与属于十元环分子筛的ZSM-5<sup>[22-23]</sup>相比具有较大的孔径,有利于1-十二烯分子扩散进入分子筛孔道内发生反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度、反应时间和水烯比对反应的影响

反应在有磁力搅拌的500 mL高温高压反应釜中进行,以Y型分子筛(Si/Al=4~5)为催化剂,水烯比为3、反应时间为5 h、反应温度范围为120~180 $^{\circ}\text{C}$ ,以20 $^{\circ}\text{C}$ 为一个阶梯,考察温度对反应收率及选择性的影响,结果见图1。

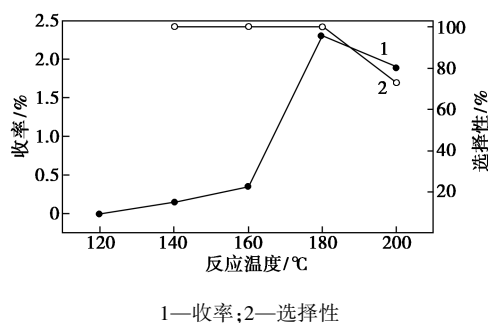


图1 反应温度对收率和选择性的影响

结果显示,当反应温度在160 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,反应的收率很低,在0.5%以下;温度提升至180 $^{\circ}\text{C}$ 时,收率大幅提升至2.3%。说明在较低温度时,1-十二烯的水合反应难以发生。同时发现,反应温度在180 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,无其他产物,反应的选择性为100%。当反应温度高于180 $^{\circ}\text{C}$ 时,2-十二醇的选择性随温度升高而降低。这可能是由于在更高的温度时,反应会发生副反应并消耗生成的2-十二醇,导致选择性下降。

在反应温度180 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间18 h、催化剂为 $\beta$ 型分子筛(Si/Al=20~40)的条件下,探究水烯比对反应收率的影响,结果见图2。

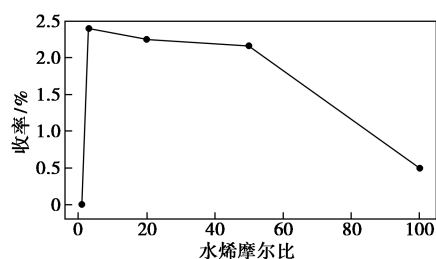


图2 水烯比对反应收率的影响

由于1-十二烯的相对分子质量为168,比水(相对分子质量18)大得多,而密度又比水小,因此同等物质的量的水和1-十二烯具有较大的体积差距,而且二者不相溶,为了保证反应体系有足够的反应物,选择水烯比1~100进行实验。从图2可以看出,当水烯比在3~50时,反应具有较高活性,反应收率保持在2.1%~2.4%。当水烯比低于或高于此范围,都会导致2-十二醇的收率迅速降低。过高和过低的水烯比不利于二者之间的相互分散,反应体系可能会出现水包油或油包水的情况。因此,在此后的实验中,选择水烯比为3~50进行反应。

图3展示了收率随反应时间的变化。收率随反应时间的增长而提高,但当反应时间超过12 h后,收率的提升较小;超过18 h后,收率不再随时间的增加而提升,反应达到了极限。

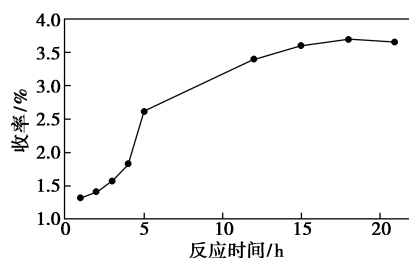


图3 反应时间对收率的影响

## 2.2 催化剂改性

在1-十二烯水合反应体系中包含3个相:水相、1-十二烯相和催化剂相。催化剂和另外两相的接触对反应的进行是一个非常关键的因素。当用机械搅拌替代磁力搅拌时,反应收率会有可观的提升。

实验考虑从两个方面进行改进,以提升2-十二醇的收率。首先是使用溶剂或相转移催化剂,使两相可以部分互溶。但在实验中发现,在各种反应条件下,所使用的一系列溶剂和相转移催化剂,如CP、DMAc、NMP等,对收率提升均无较大影响,甚至会抑制反应进行,并使最终产物成分复杂化。

因此考虑对催化剂进行改性。在实际反应过程中,分子筛主要存在于水相中,与烯相接触困难。可以通过改性使催化剂停留在两相界面,使得反应时催化剂可以轻易与水油两相接触。而同时催化剂不能完全疏水,因为反应需要水的参与,完全疏水会使水难以进入催化剂孔洞与1-十二烯反应。所以对催化剂进行了双亲改性,同时研究了负载杂多酸对反应收率的影响。因为对短链烯烃来说,酸可以催化其水合反应,通过提高催化剂的酸性可提升反应收率。改性催化剂的反应收率见表2。

表2 改性催化剂的反应收率

催化剂	温度/ ℃	时间/ h	转速/ ( $r \cdot \min^{-1}$ )	水烯比	收率/ %
Y(Si/Al=4~5)	180	10	800	30	3.4
	180	18	600	3	1.9
	180	10	800	30	3.4
A/Y(Si/Al=4~5)	180	20	800	20	2.7
	150	4	800	6	0
	180	5	800	10	2.2
	180	5	0	10	1.3
AP/Y(Si/Al=4~5)	200	20	800	20	3.2
	180	20	800	20	3.5
$\beta$ (Si/Al=20~40)	180	12	600	3	3.3
	190	12	600	1	0
	180	15	800	20	3.9
	180	20	800	3	1.5
AP/ $\beta$ (Si/Al=20~40)	180	18	600	20	5.5
	180	18	800	12	4.8
$\beta$ (Si/Al=40~60)	180	5	600	3	1.0
	180	15	800	10	4.1
A/ $\beta$ (Si/Al=40~60)	180	15	1000	12	5.0
	180	15	800	16	4.8
	180	15	900	18	5.0
	180	15	900	3	4.2
AP/ $\beta$ (Si/Al=40~60)	180	18	600	20	5.4
	180	18	800	12	4.8

注:P代表负载磷酸,负载量为30%,采用湿浸渍法(将1.5g磷酸与5g分子筛混合搅拌2h,随后在180℃中干燥3h);A表示对催化剂进行双亲改性(将4mL去离子水、30mL乙酸乙酯、3mL丙基三氯硅烷和3g催化剂混合,搅拌20h;将混合物真空抽滤,并用乙酸乙酯洗涤3次;在100℃中干燥2h,随后在180℃下煅烧4h)。

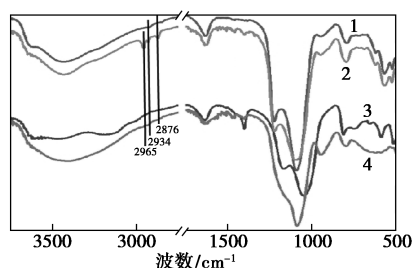
从表 2 可以看出, Y 型分子筛本身具有较高的催化活性, 而负载杂多酸或是进行双亲改性, 对其反应收率的提升影响较小甚至会导致负面影响。与之相比,  $\beta$  型分子筛未改性时催化活性较低, 但改性后具有最好的催化活性, 这是由于双亲改性会使  $\beta$  型分子筛更易与 1-十二烯接触, 从而提升反应收率。

### 2.3 催化剂表征

选择表 2 中具有较好性能的 Y 型分子筛和  $\beta$  型分子筛及其双亲改性的催化剂进行了 FT-IR、SEM 表征并测试了接触角。

#### 2.3.1 FT-IR 表征

如图 4 所示, 与未改性的分子筛相比, 双亲改性后的分子筛在  $2965$ 、 $2934$  和  $2876$   $\text{cm}^{-1}$  处出现 3 个新的峰, 这可能是丙基三氯硅烷中 C—H 基团连接到分子筛上的伸缩振动峰。这个基团使分子筛具有一定的亲油性, 可以使催化剂在反应体系中停留在水相和 1-十二烯相的交界处。此结果也可由后面的接触角测试验证。



1— $\beta$ (Si/Al=20~40); 2—AP/ $\beta$ (Si/Al=20~40);  
3—Y(Si/Al=4~5); 4—AP/Y(Si/Al=4~5)

图 4 催化剂的 FT-IR 谱图

#### 2.3.2 SEM 和接触角测试

在图 5 的接触角测试中,  $\beta$  型分子筛、Y 型分子筛、双亲改性  $\beta$  型分子筛、双亲改性 Y 型分子筛的接触角分别为  $17.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $76.9^\circ$  和  $64.1^\circ$ 。在双亲改性后, 分子筛的水接触角变大, 具备一定的疏水性。在实际反应中发现, 催化剂可以浮于水相上, 处在水相和烯相的交界面上, 是十分有利于反应进行的现象。

通过对比改性前和改性后催化剂的 SEM 图(图 5)可以看出, 改性前分子筛团聚明显, 颗粒较大, 经过改性处理后粒径较小。较小的催化剂粒径使催化剂具有更大的比表面积和更多的反应活性位点。改性后催化剂表面的烷基基团使催化剂具有一定的亲油性, 使得更多的 1-十二烯分子可以停留于催化剂表面与水反应, 有利于反应进行。反应结果

也显示改性对 2-十二醇的收率有促进效果。

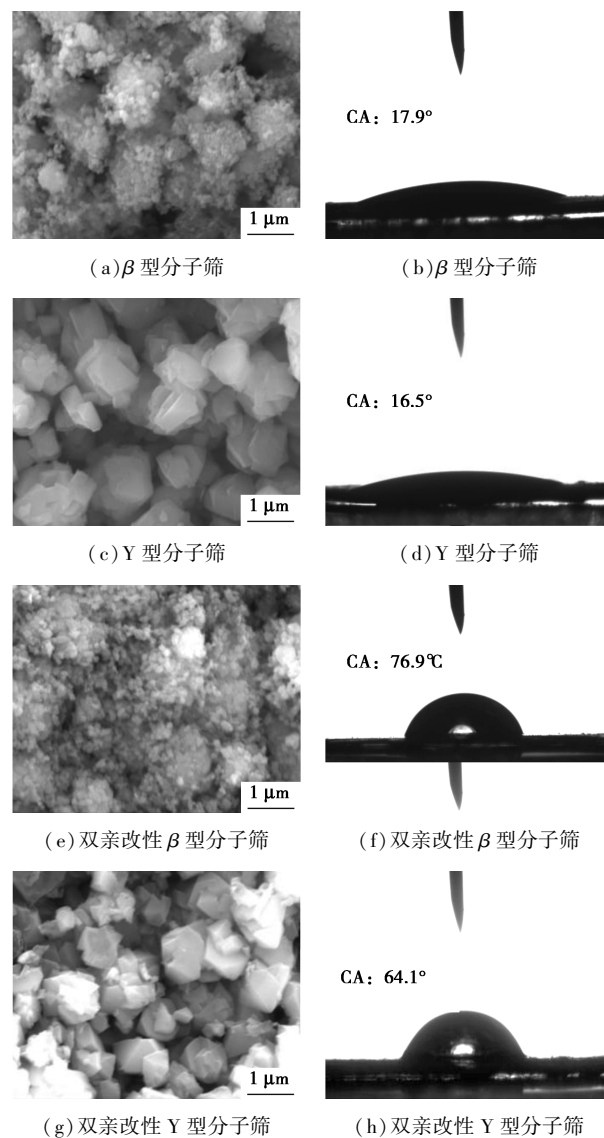


图 5 催化剂的 SEM 和接触角测试

## 3 结论

在实际反应中发现, 该水合反应需要较高的温度, 但是过高的温度会导致副反应的发生, 从而使收率降低。在适当范围内的水烯比对反应收率的影响有限, 但是过高或者过低的水烯比都会使反应收率下降明显。反应收率随着反应时间增长而提高, 但当反应时间超过一定限度后, 收率的提升非常有限。与之相比, 改变搅拌条件是提升收率更加便利的方法。

在所考察的分子筛中, Y 型分子筛和  $\beta$  型分子筛对于 1-十二烯水合制 2-十二醇反应具有较好的催化活性。但经过改性后,  $\beta$  型分子筛的效果更好。通过对  $\beta$  型分子筛进行磷钨酸改性、表面丙基硅烷

化改性以及磷钨酸和丙基硅烷化同时改性,可以明显提高2-十二醇的收率,其中,磷钨酸和丙基硅烷化同时改性所取得的效果最好。磷钨酸的作用在于增加催化剂表面的B酸度,有利于催化1-十二烯水合反应;丙基硅烷化则使得分子筛具备同时亲水亲油的性能,有利于催化剂同时与水和1-十二烯接触,促进1-十二烯水合反应的进行。采用磷钨酸和丙基硅烷化同时对 $\beta$ 型分子筛进行改性,产生了对1-十二烯水合反应的协同促进效应。在优化的反应条件下,即水烯比20、反应温度180℃和反应时间18 h,在磷钨酸和丙基硅烷化同时改性的 $\beta$ 型分子筛催化剂上获得了5.5%的2-十二醇收率。

### 参考文献

- [1] Steyer F, Freund H, Sundmacher K. A novel reactive distillation process for the indirect hydration of cyclohexene to cyclohexanol using a reactive entrainer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(23): 9581-9587.
- [2] Greene R B. Production of cyclohexanols: US2504517 A [P]. 1950-04-18.
- [3] 林清香. 环己烯催化水合制备环己醇研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [4] Zhang H, Mahajani S M, Sharma M M, *et al.* Hydration of cyclohexene with solid acid catalysts [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(3): 315-322.
- [5] Araujo-Lopez E, Llano-Restrepo M, Urresta-Aragon J, *et al.* Adsorption properties of the tetragonal  $P_4/nmm$   $WO_3(100)$  surface toward molecules involved in the hydration of ethylene [J]. *Surface Science*, 2018, 681: 149-157.
- [6] 谢小雨, 李竑, 朱明乔.  $C_6 \sim C_8$  烯烃水合催化剂的研究进展 [J]. *合成纤维工业*, 2021, 44(1): 43-47.
- [7] 王慧风, 刘靖, 喻瑞. ZSM-35 分子筛的酸改性及其用于丙烯水合制异丙醇反应的性能 [J]. *工业催化*, 2018, 26(7): 48-53.
- [8] 张绍志. 丙烯水合法联产异丙醇和二异丙醚的研究 [J]. *科学中国人*, 2017, 6(17): 40.
- [9] 吕晓东, 王义成, 冷东斌, 等. 碳四异丁烯组分水合制备叔丁醇方法和其制备系统: CN201910964263.7 [P]. 2019-12-10.
- [10] 吴承明, 任伟峰, 周佳, 等. 仲丁醇合成工艺研究进展 [J]. *化学工程师*, 2016, 30(7): 61-65.
- [11] 秦技强. 由环戊烯制备环戊醇的工艺研究 [J]. *化工与医药工程*, 2018, 39(3): 14-17.
- [12] Hu M Y, Tian H. Design of process and control scheme for cyclohexanol production from cyclohexene using reactive distillation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.11.029.
- [13] 宋云飞, 姜鸿飞, 刘思敏, 等. 纳米  $SiO_2$  改性脲醛树脂/十二醇相变微胶囊的制备及性能 [J]. *现代化工*, 2018, 38(4): 73-76, 78.
- [14] Přeč Jan, Pizarro P, Serrano D P, *et al.* From 3D to 2D zeolite catalytic materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(22): 8263-8306.
- [15] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(6): 2373-2420.
- [16] Ouyang Y, Luo Y B, Shu X T. The function of  $\beta$  zeolite for enhancing the propylene yield in FCC process [J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2017, 19(4): 6-10.
- [17] Han X, Yu J, Cao Z, *et al.* Preparation and properties of silane coupling agent modified zeolite as warm mix additive [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 244. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118408.
- [18] Fu W, Zhang L, Tang T, *et al.* Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethylbenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15346-15349.
- [19] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Towards a sustainable manufacture of hierarchical zeolites [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(3): 753-764.
- [20] Zhang L, Peng Y X, Zhang J, *et al.* Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(6): 800-809.
- [21] Chal R, C Gérardin, Bulut M, *et al.* Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3: 67-81.
- [22] Guo G Q, Chen H, Long Y C. Separation of *p*-xylene from  $C_8$  aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. I. Studies on static equilibrium [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2000, 39(1/2): 149-161.
- [23] Fu W, Zhang L, Tang T, *et al.* Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethylbenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15346-15349. ■
- [20] Zhang Yachao, Mao Liangliang, Hu Sifan, *et al.* Photo-induced anti-Markovnikov hydroalkylation of unactivated alkenes employing a dual-component initiator [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(2): 681-684.
- [21] Park Soyeong, Jeong Jaeyoung, Fujita Ken-ichi, *et al.* Anti-markovnikov hydroamination of alkenes with aqueous ammonia by metal-loaded titanium oxide photocatalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(29): 12708-12714. ■

(上接第276页)

- [17] 郑蕾, 黄文艳, 薛小强, 等. 相转移催化法合成3-巯基丙酸(4-乙基苯基)甲酯 [J]. *化学试剂*, 2012, 34(8): 746-749.
- [18] 李强, 冀淑方, 李幕凡, 等. 铂镍合金催化烯烃的高选择性氢硅反马氏加成反应(英文) [J]. *中国科学: 材料科学(英文版)*, 2018, 61(10): 1339-1344.
- [19] 娄风文, 周建峰, 林贤福. 可控的硫醇与乙烯基醚反马氏和马氏加成反应合成烷氧基硫醚 [J]. *化学学报*, 2010, 68(12): 1223-1228.