



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113145112 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 24

(21) 申请号 202110477286.2

B01J 37/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.30

B01J 37/03 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 37/18 (2006.01)

申请公布号 CN 113145112 A

B01J 37/34 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.07.23

C07C 209/36 (2006.01)

C07C 211/51 (2006.01)

(73) 专利权人 福州大学

审查员 吴惠清

地址 350108 福建省福州市闽侯县福州大学城乌龙江北大道2号福州大学

(72) 发明人 吴丹 武康 赵素英 郑辉东 丘燕辉

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

专利代理师 刘佳 蔡学俊

(51) Int. Cl.

B01J 23/44 (2006.01)

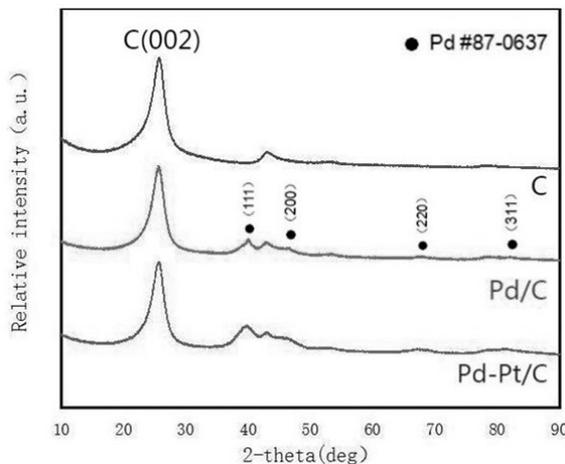
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于二硝基甲苯选择性加氢的Pd-Pt/C催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于二硝基甲苯选择性加氢的Pd-Pt/C催化剂的制备方法,属于催化加氢技术领域。其是以炭黑为载体,先制备出Pt/C催化剂,然后利用电化学置换反应,采用Pd²⁺置换出Pt/C催化剂中的部分Pt原子,从而制得所述Pd-Pt/C催化剂。本发明利用Pd²⁺/Pd和PtCl₂²⁻/Pt之间的氧化还原电势差,用Pd²⁺置换出Pt/C催化剂上部分的Pt原子,从而在炭黑载体表面形成明确结构的PdPt合金,所得具有PdPt合金结构的双金属催化剂中Pd用量少,但在二硝基甲苯选择性加氢制备甲苯二胺反应中仍具有良好的催化性能,因而具有较好应用前景。



1. 一种用于二硝基甲苯选择性加氢的Pd-Pt/C催化剂的制备方法,其特征在于:步骤如下:

(1) Pt/C催化剂的制备:将0.265mmol氯亚铂酸钾加入圆底烧瓶中,加入500mL去离子水,搅拌溶解10分钟后,加入1mL盐酸使溶液pH<7,以防止铂沉积过快,再继续搅拌15分钟,然后加入1g 100%压缩炭黑,搅拌15分钟保证炭黑充分湿润并分散,然后超声10分钟,继续搅拌10分钟后慢慢加入2g碳酸氢钠,搅拌10分钟后将溶液升温至 $90\pm 1^{\circ}\text{C}$,保温反应30分钟后冷却至 60°C ,过滤后放到装有50mL水的石英杯中,然后在反应釜中用氢气还原30分钟,再放到真空干燥箱中,在 60°C 下干燥36小时,然后将催化剂研磨后保存在样品瓶中;还原时的压力为1MPa、温度为 110°C ;

(2) Pd-Pt/C催化剂的制备:将0.48mmol氯化钠加入圆底烧瓶中,加入500mL去离子水溶解,然后加入0.24mmol氯化钯,搅拌10分钟后加入1mL盐酸使氯化钯完全溶解并使溶液pH<7,以防止钯沉积过快,再继续搅拌15分钟后加入制备好的Pt/C催化剂,超声分散均匀后搅拌6小时,过滤后放到真空干燥箱中, 60°C 下干燥36小时,得到Pd-Pt/C催化剂,其中Pd和Pt原子的质量分别为0.32%和4.97%。

一种用于二硝基甲苯选择性加氢的Pd-Pt/C催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化加氢技术领域,具体涉及一种Pd-Pt双金属催化剂及其制备方法并用于二硝基甲苯的催化加氢生成甲苯二胺。

背景技术

[0002] 甲苯二胺(TDA)又名二氨基甲苯,在工业上有广泛的应用,如TDA与二甲基二硫催化合成的二甲硫基甲苯二胺可用作环氧树脂的液体固化剂、聚氨酯防水涂料的固化剂、聚氨酯弹性体材料预聚体的交联剂等;TDA中加入氟化聚酰胺弹性体可使其具有优异的防锈涂饰性能。此外,TDA最主要的用途是作为生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的原料,而TDI是生产聚氨酯的重要原料之一,由它制成的泡沫材料、弹性体、氨纶、合成革、粘合剂、涂料等产品目前已广泛应用于石油、化工、轻工、纺织、建材、机械、电子、汽车印刷及造纸等领域中。随着TDI在聚酯工业中的地位日益突出,绿色高效的制备甲苯二胺成为近年国内外研究的热点。

[0003] 甲苯二胺合成工艺主要有:二硝基甲苯铁粉还原法、二硝基甲苯硫化碱还原法、二硝基甲苯电解还原法、二硝基甲苯催化加氢法等。采用催化加氢的方法可以大幅度降低产品成本,提高产品质量,增加收率,缩短反应时间和减少三废污染,并且可以制备用其他还原方法不能得到的化合物,因此受到人们的普遍重视。催化加氢分为气相催化加氢和液相催化加氢。气相催化加氢由于受原料沸点限制,应用范围较窄;相比之下,液相催化加氢以其环境友好,产品质量稳定,工艺先进而受到人们重视。

[0004] 催化加氢常用的催化剂有Pd、Pt、Ni。为了提高催化剂的活性、稳定性和选择性,以及进一步降低贵金属组分的用量等,往往会在催化剂中添加其他金属组分,形成了多金属或多金属催化剂。这类催化剂中两种或多种金属粒子在分布上的彼此穿插和相互配合,往往表现出更高的催化活性、选择性和更长的使用寿命。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种具有PdPt合金结构、Pd用量少、催化剂活性高的用于二硝基甲苯制备甲苯二胺的Pd-Pt/C催化剂的制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种用于二硝基甲苯选择性加氢的Pd-Pt/C催化剂,其是以炭黑为载体,先制备出Pt/C催化剂,然后利用电化学置换反应,采用Pd²⁺置换出Pt/C催化剂中的部分Pt原子,从而制得具有PdPt合金结构的Pd-Pt/C催化剂。该Pd-Pt/C催化剂中Pd-Pt含量为4~6wt%,其中,Pd与Pt的摩尔比为1:5~10。

[0008] 所述Pd-Pt/C催化剂通过原位合成方法制成,其制备方法包括如下步骤:

[0009] (1)Pt/C催化剂的制备:将氯亚铂酸钾于去离子水中溶解完全,得氯亚铂酸钾溶液,然后加入盐酸调节溶液pH<7,再加入载体炭黑,超声分散均匀后加入碳酸氢钠,并升温

到90℃,保温反应30分钟后过滤,所得沉淀分散于去离子水中后,放到反应釜中用氢气进行还原,再经40℃~60℃干燥36~48小时,研磨,得到Pt/C催化剂;

[0010] (2)Pd-Pt/C催化剂的制备:将氯化钠于去离子水中溶解完全后,加入氯化钡,并加入盐酸调节溶液pH<7,待氯化钡充分溶解后,再加入制备好的Pt/C催化剂,超声分散均匀后搅拌6~8小时,然后经过滤,40℃~60℃干燥36~48小时,研磨,得到所述Pd-Pt/C催化剂。

[0011] 进一步地,步骤(1)中所述氯亚铂酸钾溶液的浓度为0.1~0.3g/L;所用炭黑与氯亚铂酸钾的质量比为10~8:1;所用碳酸氢钠与氯亚铂酸钾的质量比为10~20:1。

[0012] 进一步地,步骤(1)中所述还原是于压力1~3MPa、温度100~200℃的条件下反应30分钟。

[0013] 进一步地,步骤(2)中所用氯化钠和氯化钡的摩尔比为2:1,所用氯化钡和氯亚铂酸钾的摩尔比为1:1~3。

[0014] 本发明所得Pd-Pt/C催化剂可用于二硝基甲苯选择性加氢制备甲苯二胺。

[0015] 本发明利用Pd²⁺/Pd(0.915V)的氧化还原电势比PtCl₂²⁻/Pt(0.758V)高的特性,利用Pd²⁺部分取代已经制备得到的负载在炭黑表面的Pt原子,并使Pd原子扩散到Pt纳米粒子内,最终形成PdPt纳米合金。

[0016] 本发明所制备的催化剂与传统的Pd/C催化剂比较,具有以下优点:(1)炭黑载体表面具有明确的PdPt合金结构。(2)催化剂中Pd用量少,可降低成本。(3)催化剂加氢活性高且容易分离,反应转化率可达99%,收率达38%。

附图说明

[0017] 图1为实施例1所得Pd-Pt/C催化剂的透射电镜图和孔径分布图。

[0018] 图2为实施例1所得Pd-Pt/C催化剂的mapping图。

[0019] 图3为实施例1所得Pd/C催化剂和Pd-Pt/C催化剂的XRD对比图。

[0020] 图4为对比例所得Pd-Pt/C催化剂的透射电镜图和孔径分布图。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

[0022] 实施例1

[0023] (1)Pt/C催化剂的制备:将110mg(0.265mmol)氯亚铂酸钾加入圆底烧瓶中,加入500mL去离子水,搅拌溶解10分钟后,加入1mL盐酸使溶液pH<7,以防止铂沉积过快,再继续搅拌15分钟,然后加入1g 100%压缩炭黑,搅拌15分钟保证炭黑充分湿润并分散,然后超声10分钟。继续搅拌10分钟后慢慢加入2g碳酸氢钠(防止在加入过程中形成泡沫)。搅拌10分钟后将溶液升温至90±1℃,保温反应30分钟后冷却至60℃,此时铂以氢氧化物的形式沉积在炭黑上,将催化剂过滤后放到装有50mL水的石英杯中,然后在反应釜中用氢气还原30分钟(还原时的压力为1MPa、温度为110℃),再放到真空干燥箱中,在60℃下干燥36小时,然后将催化剂研磨后保存在样品瓶中。

[0024] (2)Pd-Pt/C催化剂的制备:将28mg(0.48mmol)氯化钠加入圆底烧瓶中,加入500mL去离子水溶解,然后加入42mg(0.24mmol)氯化钡,搅拌10分钟后加入1mL盐酸使氯化钡完全

溶解并使溶液 $\text{pH} < 7$ ，以防止钯沉积过快，再继续搅拌15分钟后加入制备好的Pt/C催化剂，超声分散均匀后搅拌6小时，过滤后放到真空干燥箱中， 60°C 下干燥36小时，得到的Pd-Pt/C催化剂(Pd:Pt摩尔比1:1)研磨保存好。

[0025] 经ICP表征表明，所得催化剂中Pd和Pt原子的质量分别为0.32%和4.97%。

[0026] 图1为本实施例所得Pd-Pt/C催化剂的透射电镜图和孔径分布图。如图1所示，所得Pd-Pt/C催化剂的平均粒径为2.36nm。

[0027] 图2为本实施例所得Pd-Pt/C催化剂的mapping图。图中清楚地展示了所制备的Pd-Pt/C催化剂中Pd、Pt和C元素的分布情况。可以看出，Pd和Pt元素均匀分散在炭黑的表面上， Pd^{2+} 通过置换出Pt原子和剩余的Pt形成PdPt合金颗粒。

[0028] 图3为本实施例所得Pd/C催化剂和Pd-Pt/C催化剂的XRD对比图。XRD是表征纳米材料物相的最基础的技术方法。对于金属间合金，两种金属的特征衍射峰消失，一种新型的不同于两种金属的特征衍射峰的布拉格衍射峰被观察到。图中Pd/C在 40.1° 、 46.6° 、 68.1° 和 82.1° 的衍射峰，相对应与面心立方Pd(JCPDS NO.46-1043)的(111)、(200)、(220)和(311)。Pd-Pt/C的XRD图与Pd/C相似，但由于Pt的加入衍射峰的位置稍稍向左移动，这表明合成的合金是面心立方相。

[0029] 实施例2

[0030] (1)Pt/C催化剂的制备：将110mg(0.265mmol)氯亚铂酸钾加入烧杯中，加入500mL去离子水，搅拌溶解10分钟后，加入1mL盐酸使溶液 $\text{pH} < 7$ ，以防止铂沉积过快，再继续搅拌15分钟，然后加入1g 100%压缩炭黑，搅拌15分钟保证炭黑充分湿润并分散，然后超声10分钟。继续搅拌10分钟后慢慢加入1.8g碳酸氢钠(防止在加入过程中形成泡沫)。搅拌10分钟后将溶液升温至 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ ，保温反应30分钟后冷却至 60°C ，此时铂以氢氧化物的形式沉积在炭黑上，将催化剂过滤后放到装有50mL水的石英杯中，然后在反应釜中用氢气还原30分钟(还原时的压力为1MPa、温度为 110°C)，再放到真空干燥箱中，在 60°C 下干燥36小时，然后将催化剂研磨后保存在样品瓶中。

[0031] (2)Pd-Pt/C催化剂的制备：将2.2mg(0.038mmol)氯化钠加入圆底烧瓶中，加入500mL去离子水溶解，然后加入3.3mg(0.019mmol)氯化钯，搅拌10分钟后加入1mL盐酸使氯化钯完全溶解并使溶液 $\text{pH} < 7$ ，以防止钯沉积过快，再继续搅拌15分钟后加入制备好的Pt/C催化剂，超声分散均匀后搅拌6小时，过滤后放到真空干燥箱中， 60°C 下干燥36小时，得到的Pd-Pt/C催化剂研磨保存好。所得催化剂中Pd和Pt原子的质量分别为0.2wt%和4.8wt%。

[0032] 对比例

[0033] 共还原合成法是制备合金最为普通和简单的方法，本实施例使用共还原法制备Pd-Pt/C催化剂作为对比，其具体步骤如下：

[0034] 将4.6mg(0.08mmol)氯化钠加入圆底烧瓶中，加入500mL去离子水溶解，然后加入8mg(0.04mmol)氯化钯，搅拌10分钟后加入1mL盐酸使氯化钯完全溶解并使溶液 $\text{pH} < 7$ ，再继续搅拌15分钟使其生成氯化钯钠。向该溶液中加入100mg(0.24mmol)氯亚铂酸钾，搅拌10分钟使其完全溶解，然后加入1g 100%压缩炭黑，搅拌15分钟保证炭黑充分湿润并分散，然后超声10分钟。继续搅拌10分钟后慢慢加入2g碳酸氢钠，搅拌10分钟后将溶液升温至 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ ，保温反应30分钟，然后冷却至 60°C 。此时把钯和铂以氢氧化物的形式沉积在炭黑上，将催化剂过滤、烘干。烘干后的催化剂加入100mL石英杯中并加50mL去离子水稀释并搅拌形成

混合物,然后在反应釜内($t=30\text{min}$, $T=110^{\circ}\text{C}$,转速为 600rpm)利用氢气将氢氧化钯和氢氧化铂同时还原成金属,再放到真空干燥箱中,在 60°C 下干燥36小时,所得催化剂研磨后保存在样品瓶中。所得Pd-Pt/C催化剂中Pd含量为 $0.5\text{wt}\%$,Pt含量为 $4.5\text{wt}\%$ 。

[0035] 图4为本对比例所得Pd-Pt/C催化剂的透射电镜图和孔径分布图。如图4所示,所得Pd-Pt/C催化剂的平均粒径为 2.45nm 。

[0036] 2,4-二硝基甲苯选择性加氢试验

[0037] 在高温高压反应釜中,以 50mL 无水乙醇为溶剂, 10g/L 二硝基甲苯为反应原料,加入 10mg 催化剂进行二硝基甲苯催化加氢合成甲苯二胺的反应,反应压力为 1MPa 、温度为 100°C 、转速为 600rpm ,反应 3min 。反应后产物用气相色谱检测分析组成,结果见表1。

[0038] 表1 不同催化剂催化性能对比

催化剂	加氢温度	加氢时间	加氢压力	反应物	甲苯二胺
	$/^{\circ}\text{C}$	$/\text{min}$	$/\text{MPa}$	转化率/ $\%$	收率/ $\%$
实施例1所得Pt/C催化剂	110	3	1	40.04	24.88
实施例1所得Pd-Pt/C催化剂	110	3	1	99.46	38.23
实施例2所得Pd-Pt/C催化剂	110	3	1	95.89	33.18
对比例所得Pd-Pt/C催化剂	110	3	1	90.31	30.86

[0039] 由实施例1可以看出,Pd使用过量时,所得Pd-Pt/C催化剂中Pd的负载量也只能达到 $0.3\text{wt}\%$ 左右,从中可以得出在Pd-Pt/C催化剂中Pd的最大负载量。且通过与实施例2对比可知, $0.3\text{wt}\%$ 为Pd-Pt/C催化剂中Pd的最优负载量。而由与Pt/C催化剂的对比可见,Pd的少量负载即可实现催化性能的明显提高。同时,与共还原合成法制备的Pd-Pt/C催化剂相比,本发明原位合成法制备的催化剂具有更好的转化率和收率。

[0041] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

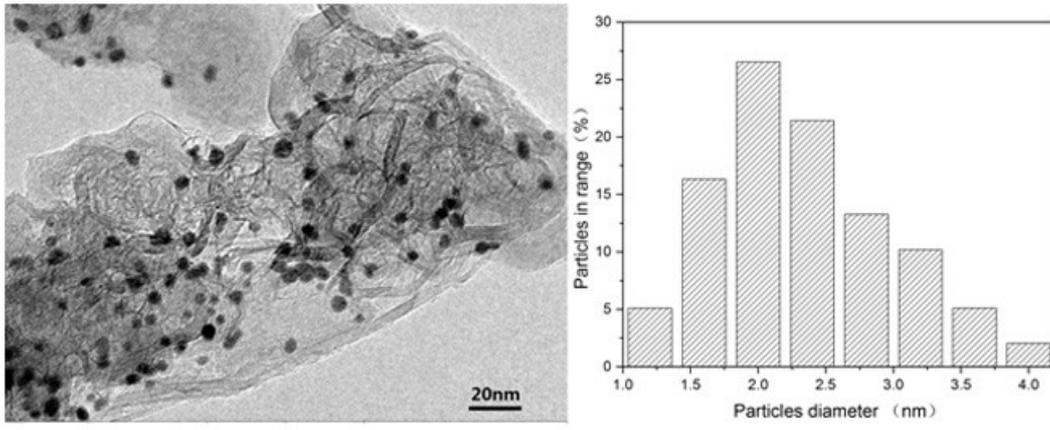


图1

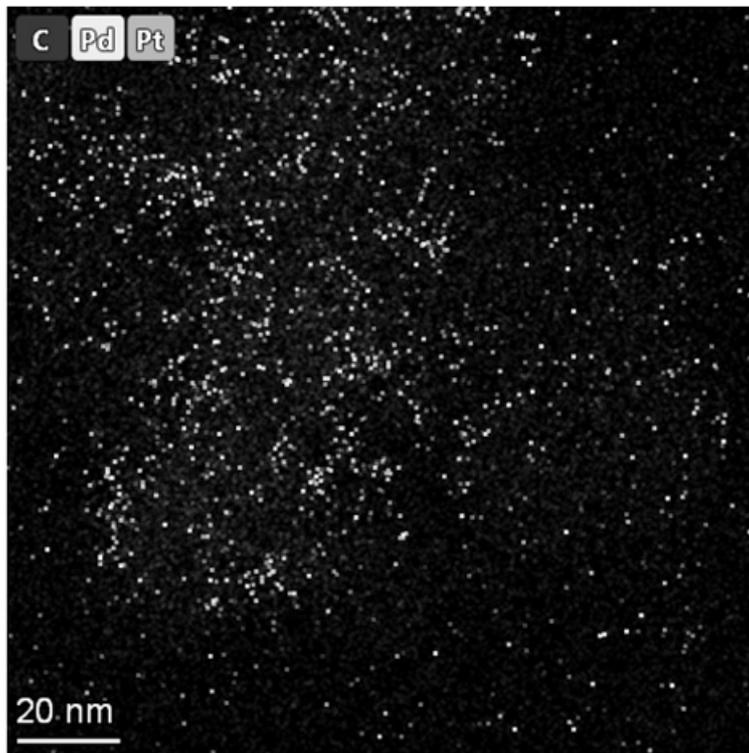


图2

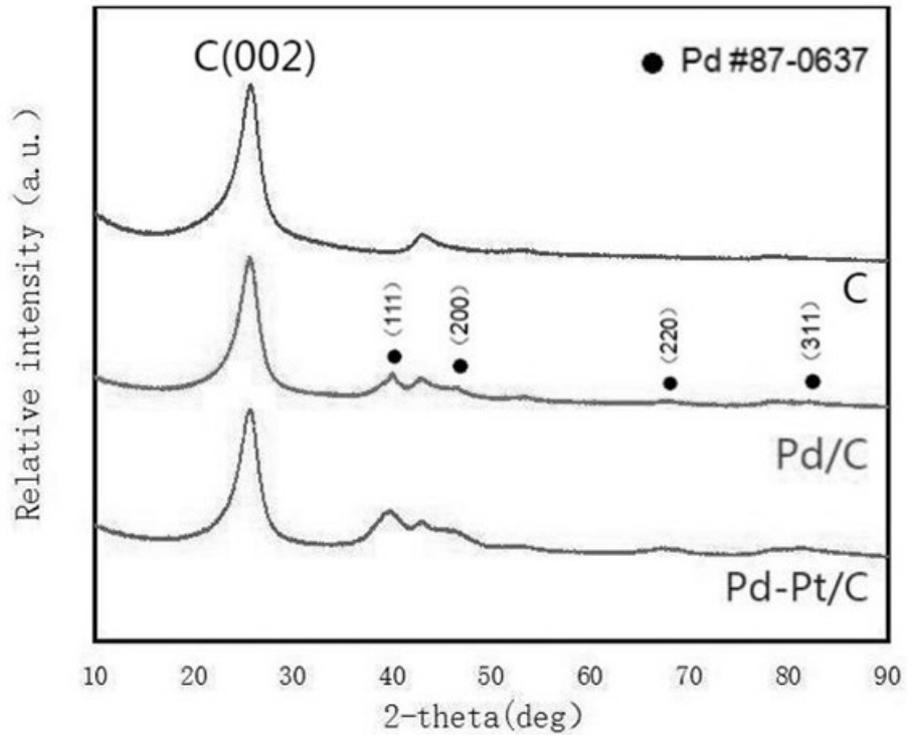


图3

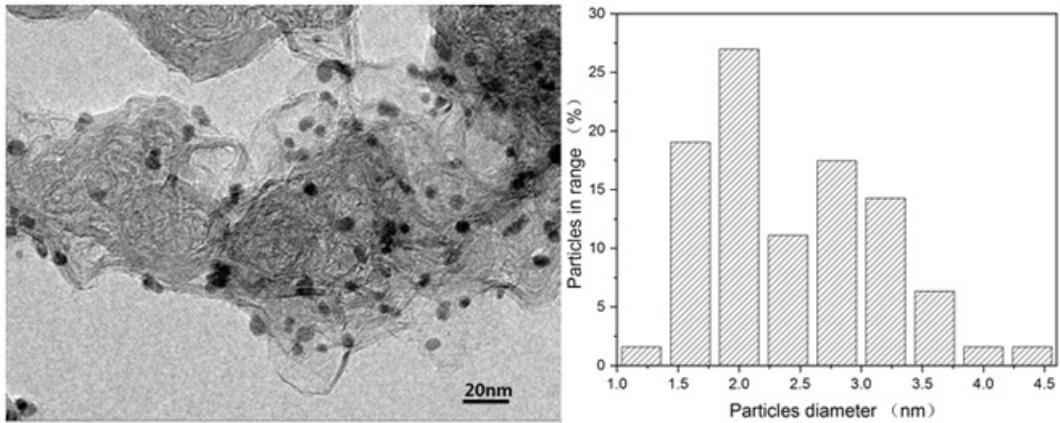


图4