



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108311158 B

(45) 授权公告日 2020.11.13

(21) 申请号 201810099050.8

(22) 申请日 2018.01.31

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108311158 A

(43) 申请公布日 2018.07.24

(73) 专利权人 中南民族大学  
地址 430074 湖北省武汉市洪山区民族大道182号

(72) 发明人 张泽会 刘希希 刘冰 金士威

(74) 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001  
代理人 余晓雪 王敏锋

(51) Int. Cl.  
B01J 23/89 (2006.01)  
B01J 35/08 (2006.01)  
B01J 37/16 (2006.01)  
C07C 41/26 (2006.01)  
C07C 43/23 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103203232 A, 2013.07.17

CN 103601255 A, 2014.02.26

Ping Li等. Monodispersed Pd clusters generated in situ by their own reductive support for high activity and stability in cross-coupling reactions.《Journal of Materials Chemistry A》.2014,第2卷

Ping Li等. Monodispersed Pd clusters generated in situ by their own reductive support for high activity and stability in cross-coupling reactions.《Journal of Materials Chemistry A》.2014,第2卷

Fumin Zhang等. Palladium nanoparticles incorporated within sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr) for efficient catalytic conversion of vanillin.《Journal of Materials Chemistry A》.2015,第3卷

审查员 侯淼

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种催化剂、其制备方法和在还原香草醛中的应用

(57) 摘要

本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种催化剂及其制备方法和在还原香草醛中的应用。该催化剂由简单的一锅法制备花状分层结构的CoAl-LDH前体作为前驱体,室温下Pd<sup>2+</sup>与前驱体中还原性Co<sup>2+</sup>发生原位还原生成Pd单质负载在CoAl-LDH载体上,使得负载金属催化剂拥有活性位点,从而具有好的催化活性。本发明中的催化剂制备方法简单,并且催化剂的稳定性较好,能在低压下实现香草醛还原到4-甲基愈创木酚。

1. 一种催化剂在还原香草醛中的应用,其特征在于:所述催化剂为花状分层结构的CoAl-LDH前体负载Pd催化剂,以CoAl-LDH前体为骨架,骨架上负载活性组分Pd,所述催化剂中Pd元素的质量百分比含量为1-5%,CoAl-LDH前体是通过将硝酸钴、尿素和硝酸铝溶于溶剂中,在密闭条件下,于130-170℃反应8-16h得到;

所述催化剂的制备方法依次包括如下步骤:

(1) 将摩尔比为2:(0.5-5):(2-10)的硝酸钴、硝酸铝、尿素溶于溶剂中,在密闭条件下、130-170℃反应8-16h,反应结束后,过滤,洗涤,干燥,得到CoAl-LDH前体;

(2) 将CoAl-LDH前体超声分散在水中,取四氯钼酸钠溶解在水中,然后将其滴入上述CoAl-LDH前体分散液中,然后室温下持续搅拌反应5-12h,离心,洗涤,干燥,得到Pd/CoAl-LDH催化剂;

所述应用的步骤如下:将催化剂、溶剂、香草醛按照比例20mg:5-16mL:0.1-0.3g加入到反应容器中,密封后充入5bar-40bar还原性气体,在60-120℃下反应1-10h,得到还原产物4-甲基愈创木酚。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述硝酸钴、硝酸铝和尿素的摩尔比为2:1:(5-10)。

3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:所述步骤(2)中CoAl-LDH前体与四氯钼酸钠的质量比为0.2g:(10-12)mg。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:步骤(1)中所述干燥的条件是在70℃下真空干燥12h;步骤(2)中所述干燥为在60℃下真空干燥12h。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于:所述步骤(1)在密闭条件中,于150℃下反应12h。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述应用中,密封后充入5bar-40bar还原性气体,在100-120℃反应4h,得到还原产物。

7. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:所述溶剂为水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙酸乙酯、己烷、乙腈、四氢呋喃和环己烷中的一种或两种以上。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于:所述溶剂为水或乙腈。

## 一种催化剂、其制备方法和在还原香草醛中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种催化剂、其制备方法和在还原香草醛中的应用。

### 背景技术

[0002] 4-甲基愈创木酚是一种重要的化工原料和有机合成中间体,广泛的用作香料、医药领域等。

[0003] 目前木质素衍生物的加氢与脱氢都以香草醛(典型的木质素模型化合物)为模型反应,需要贵金属且比较苛刻的反应条件才能完成:反应温度要求很高(120-200℃),同时需要较高的氢气压力(15-40bar),得到产物的产率在50%-99%不等,虽然有的产率很高,但是其反应温度和压强都比较苛刻,在工业生产上,对反应所需要的设备要求很高,不利于大规模生产。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种金属Pd催化剂(Pd/CoAl-LDH)、其制备方法和在催化香草醛还原中的应用。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种可用于还原香草醛的催化剂,所述催化剂为花状分层结构的CoAl-LDH前体负载Pd催化剂,以CoAl-LDH前体为骨架,骨架上负载活性组分Pd,所述催化剂中Pd元素的质量百分比含量为(1-5)%,CoAl-LDH前体是通过将硝酸钴、尿素和硝酸铝溶于溶剂中,在密闭条件下,于130-170℃反应8-16h得到。

[0007] 所述催化剂的制备方法依次包括如下步骤:

[0008] (1) 将摩尔比为2:(0.5-5):(2-10)的硝酸钴、硝酸铝、尿素溶于溶剂中,在密闭条件下,130-170℃反应8-16h,反应后,过滤,洗涤,干燥,得到CoAl-LDH前体;

[0009] (2) 将CoAl-LDH前体超声分散在水中,取四氯钯酸钠( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ )溶解在水中得 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 溶液,然后将其滴入上述CoAl-LDH前体分散液中,然后在室温下持续搅拌反应5-12h,离心,洗涤,干燥,得到Pd/CoAl-LDH催化剂。

[0010] 进一步的,所述步骤(1)中硝酸钴、硝酸铝和尿素的摩尔比为2:1:(5-10),优选为2:1:7。

[0011] 进一步的,所述步骤(2)中CoAl-LDH前体与四氯钯酸钠的质量比为0.2g:(10-12)mg,优选为质量比为0.2g:11.5mg。

[0012] 进一步的,步骤(1)中干燥的条件是在70℃下真空干燥12h;步骤(2)中所述干燥的条件为:在60℃下真空干燥12h。

[0013] 进一步的,步骤(1)中所述溶剂为甲醇。

[0014] 进一步的,所述步骤(1)在密闭条件下,150℃下反应12h。

[0015] 进一步的,所述步骤(2)在室温下持续搅拌反应12h。

[0016] 上述花状分层结构的CoAl-LDH前体负载Pd催化剂在还原香草醛中的应用,其步骤是:将催化剂、溶剂、香草醛按照比例20mg:5-16mL:(0.1-0.3)g加入到反应容器中,密封后充入5bar-40bar还原性气体,在60-120℃反应1-10h,得到还原产物。

[0017] 进一步的,将催化剂、溶剂、香草醛按照比例20mg:10mL:0.152g加入到反应容器中,密封后充入5bar-40bar还原性气体,在100-120℃反应4h,得到还原产物,更进一步的,上述在120℃反应4h。

[0018] 进一步的,所述还原性气体为氢气。

[0019] 进一步的,所述溶剂为水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙酸乙酯、己烷、乙腈、四氢呋喃和环己烷中的一种或两种以上,优选的,所述溶剂为水或乙腈。

[0020] 与现有技术相比,本发明催化剂及其应用的优点和有益效果在于:

[0021] 本发明的催化剂以CoAl-LDH前体为支撑,以其中分布均匀的具有还原性的 $\text{Co}^{2+}$ 来还原 $\text{Pd}^{2+}$ 从而使Pd纳米颗粒均匀负载在CoAl-LDH前体表面,CoAl-LDH前体为花状分层结构的球体,因此制备的催化剂为花状分层结构的球体,所以催化剂活性高,能在低压(5bar  $\text{H}_2$ )下实现香草醛还原到4-甲基愈创木酚的反应。

[0022] 本发明制备的催化剂也能在较低温度(60-120℃)下将香草醛完全转化。

[0023] 本催化剂适用于有机溶剂或水中,且均能达到较高的转化率。

[0024] 本发明催化剂制备过程简单,稳定性较好,可循环使用16次以上。

## 附图说明

[0025] 图1中a和b分别为实施例2制备的CoAl-LDH-2前体和Pd/CoAl-LDH-2催化剂的透射电镜图。

## 具体实施方式

[0026] 以下列举了一些具体实施例对本发明进行进一步说明,但不用来限制本发明请求保护的范围。

[0027] 实施例1:

[0028] 一种花状分层结构的CoAl-LDH前体负载Pd(Pd/CoAl-LDH)催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0029] 将摩尔比为2:1:10的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素(质量分别为233mg、150mg、240mg)溶于60mL甲醇中,在密闭条件下,加热到150℃后保持12h,结束反应,过滤,依次用水和无水乙醇分别洗涤三次,洗涤后的固体在70℃下真空干燥12h,得到CoAl-LDH-1前体。

[0030] 取0.2gCoAl-LDH-1前体加入100mL烧瓶中,加入50mL水,超声、搅拌使其分散,形成CoAl-LDH-1前体分散液,取11.5mg四氯钯酸钠( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ),加入2mL水使其溶解,在搅拌下将其缓慢滴加至上述CoAl-LDH-1前体分散液中,滴加完后,在室温(25℃)下持续搅拌12h,然后离心,离心后的固体依次用水和无水乙醇分别洗涤三次,洗涤后的固体在60℃真空干燥12h,即得到Pd/CoAl-LDH-1催化剂,其中活性组分为Pd,催化剂中Pd元素的质量百分比含量为2%。

[0031] 实施例2:

[0032] 一种花状分层结构的CoAl-LDH前体负载Pd (Pd/CoAl-LDH) 催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0033] 将摩尔比为2:1:7的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素(质量分别为233mg、150mg、168mg)溶于60mL甲醇中,在密闭条件下,加热到150°C后保持12h,结束反应后,过滤,依次用水和无水乙醇洗涤三次,洗涤后的固体在70°C下真空干燥12h,得到CoAl-LDH-2前体。

[0034] 取0.2g CoAl-LDH-2前体加入100mL烧瓶中,加入50mL水,超声、搅拌使其分散,形成CoAl-LDH-2前体分散液,取11.5mg四氯钨酸钠,加入2mL水使其溶解,在搅拌下将其缓慢滴加至上述CoAl-LDH-2前体分散液中,滴加完后,在室温(25°C)下持续搅拌12h,然后离心,离心后的固体用水和无水乙醇洗涤后,洗涤后的固体在60°C真空干燥12h,即得到Pd/CoAl-LDH-2催化剂,其中活性组分为Pd,催化剂中Pd元素的质量百分比含量为2%。图1中的a和b分别为本实施例2制备的CoAl-LDH-2前体和Pd/CoAl-LDH-2催化剂的透射电镜图。从图中可以看出制备得到了花状分层结构的Pd/CoAl-LDH-2催化剂。

[0035] 实施例3:不同氢气压力下Pd/CoAl-LDH催化剂的活性

[0036] 将香草醛(0.152g)、水(10mL)和实施例2制备的催化剂(20mg)加入到50mL不锈钢反应釜中,密封后充入不同气压的氢气,在80°C下反应4h。经液相色谱检测,香草醛转化率及产物选择性如下表1所示,表明该反应的产物选择性不随气体压力的变化而变化。

[0037] 表1

	气压 (bar)	香草醛转化率 (%)	香草醇选择性 (%)	4-甲基愈创木酚选择性 (%)
	5	98.24	76	24
[0038]	10	100	65	35
	20	100	66	34
	30	100	66	34
	40	100	67	33

[0039] 实施例4:不同溶剂下Pd/CoAl-LDH催化剂的活性

[0040] 将香草醛(0.152g)、溶剂(10mL)和实施例2制备的催化剂(20mg)加入到50mL不锈钢反应釜中,密封后充入20bar氢气,在100°C下反应4h。经液相色谱检测,香草醛转化率及产物选择性如下表2所示:

[0041] 表2

溶剂	香草醛转化率(%)	香草醇选择性(%)	4-甲基愈创木酚选择性(%)
H <sub>2</sub> O	99	22	68
无水乙醇	99	80	20
[0042] 异丙醇	79	66	34
THF	35	78	22
乙酸乙酯	62	57	43
乙腈	90	35	65
己烷	64	48	52

[0043] 实施例5:不同温度下Pd/CoAl-LDH催化剂的活性

[0044] 将香草醛(0.152g)、水(10mL)和实施例2制备的催化剂(20mg)加入到50mL不锈钢反应釜中,密封后充入20bar氢气,在不同温度下反应4h。经液相色谱检测,香草醛转化率及产物选择性如下表3所示:

[0045] 表3

温度℃	香草醛转化率(%)	香草醇产率(%)	4-甲基愈创木酚产率(%)
[0046] 60	100	87.9	12.1
80	100	65.5	34.5
100	100	22.3	77.7
120	100	3.3	96.7

[0047] 实施例6: Pd/CoAl-LDH催化剂的重复试验

[0048] 将香草醛(0.152g)、水(10mL)和实施例2制备的催化剂(20mg)加入到50mL不锈钢反应釜中,密封后充入20bar氢气,在120℃下反应4h。然后,经液相色谱检测,计算香草醛转化率。将反应完后的催化剂离心收集,依次用水和乙醇各洗涤三次,然后在60℃下真空干燥12h,再重复以上催化步骤,各使用次数的转化率结果如表4所示。

[0049] 结果表明,本发明的催化剂重复使用16次(加上初次使用,一共使用了17次)后,其对底物的催化活性保持稳定。

[0050] 表4

---

	重复次数	香草醛转化率(%)
	1	100
	3	100
	5	100
[0051]	7	100
	10	100
	12	100
	14	100
	16	100

---

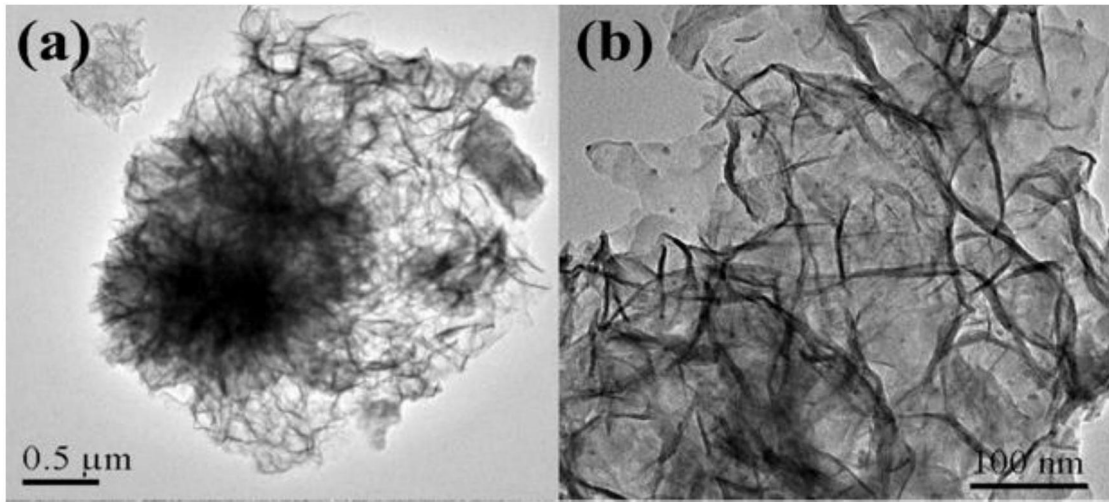


图1