



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112916033 A

(43)申请公布日 2021.06.08

(21)申请号 201911240757.7

(22)申请日 2019.12.06

(71)申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72)发明人 汪学广 程功林 盛瑶 邹秀晶

尚兴付 丁伟中

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 刘潇

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01J 37/16(2006.01)

C07C 209/36(2006.01)

C07C 211/52(2006.01)

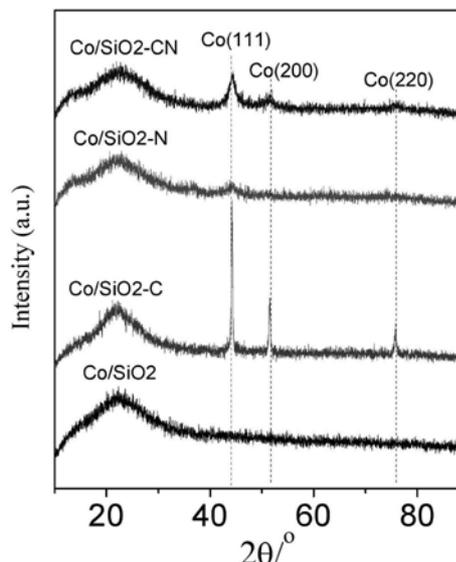
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及催化剂技术领域,提供了一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂及其制备方法和应用。本发明将二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂混合,将所得混合物加热至溶剂蒸干,得到固体物料;将所述固体物料在保护气氛下进行焙烧,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。本发明提供的催化剂催化活性高、稳定性好、可循环使用多次,应用于硝基化合物还原制胺中具有较高的选择性。



1. 一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
将二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂混合,将所得混合物加热至溶剂蒸干,得到固体物料;  
将所述固体物料在保护气氛下进行焙烧,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、氨基葡萄糖盐酸盐和氨基葡萄糖硫酸盐中的一种或几种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氮源包括三聚氰胺、1,10-菲啰啉、环糊精、尿素和2-甲基咪唑中的一种或几种。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂的用量比为1g:1g:0.5~5g:0.5~5g:50mL。
5. 根据权利要求1或4所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂包括水和乙醇;所述水和乙醇的体积比为1:0~1。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述加热至溶剂蒸干的加热温度为40~60℃。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述焙烧的温度为500~900℃,时间为1~5h。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述保护气氛为氮气。
9. 权利要求1~8任意一项所述制备方法制备的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。
10. 权利要求9所述的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂在选择性还原硝基化合物制胺中的应用。

## 一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,特别涉及一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 选择性还原硝基化合物是生产胺类的基本化学反应之一,苯胺作为重要的中间体和关键前体,可用于制造众多农用化学品、药品、聚合物和精细化学品。传统的非催化过程还原硝基的方法是使用化学计量还原剂(如Fe,Zn,Sn和金属硫化物)进行还原,但是这类方法导致产品分离严重的问题,反应器易产生腐蚀危害,还会产生大量的废酸、碱和不需要的副产物,如羟胺等。

[0003] 因此,人们努力集中于建立有效和选择性高的硝基催化还原取代非催化过程。由于非均相催化反应的催化剂更加易于分离和回收,因此更倾向于使用非均相催化反应取代非催化过程。负载的贵金属基纳米催化剂已广泛应用于将硝基芳烃选择性还原成芳胺的反应中。然而,其中大多数催化剂不能满足活性、选择性的双重要求。Pt-基团(Pt,Pd,Rh,Ru等)催化剂的催化活性高,但当硝基还原时化学选择性差,且成本高,这些贵金属的供应也限制了它们广泛应用于众多工业过程。

[0004] 非贵金属过渡金属催化剂(Fe,Co,Ni等)已被证明对硝基化合物选择性加氢有效,特别是负载在氧化铝、碳材料上的铁、钴、镍等催化剂是重要的新型的非均相催化材料。但是一般此类催化剂活性较低,并且循环使用过程中容易失活。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明目的在于提供一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂及其制备方法。本发明提供的催化剂选择性高、稳定性好,可循环使用多次,应用于选择性还原硝基化合物中有优异的催化效果。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂混合,将所得混合物加热至溶剂蒸干,得到固体物料;

[0009] 将所述固体物料在保护气氛下进行焙烧,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。

[0010] 优选的,所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、氨基葡萄糖盐酸盐和氨基葡萄糖硫酸盐中的一种或几种。

[0011] 优选的,所述氮源包括三聚氰胺、1,10-菲啰啉、环糊精、尿素和2-甲基咪唑中的一种或几种。

[0012] 优选的,所述二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂的用量比为1g:1g:0.5~5g:0.5~5g:50mL。

[0013] 优选的,所述溶剂包括水和乙醇;所述水和乙醇的体积比为1:0~1。

[0014] 优选的,所述加热至溶剂蒸干的加热温度为40~60℃。

[0015] 优选的,所述焙烧的温度为500~900℃,时间为1~5h。

[0016] 优选的,所述保护气氛为氮气。

[0017] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。

[0018] 本发明提供了上述方案所述的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂在选择性还原硝基化合物制胺中的应用。

[0019] 本发明提供了一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂的制备方法,包括以下步骤:将二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂混合,将所得混合物加热至溶剂蒸干,得到固体物料;将所述固体物料在保护气氛下进行焙烧,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。本发明先将碳源、氮源、硝酸钴和二氧化硅混合,通过蒸干使其形成配合物,焙烧过程中,硝酸钴先分解成钴和钴氧化物颗粒,同时碳源和氮源经历聚合和分解的过程形成氮掺杂碳材料,在进一步焙烧过程中,碳可以将钴氧化物还原为金属Co,最终得到本发明的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。本发明提供的制备方法步骤简单,容易操作,容易进行工业化生产。

[0020] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备得到的催化剂。本发明提供的催化剂在氢气作为还原剂的条件下有着很高的催化活性,比现有报道的同类非贵金属催化剂活性都高,且本发明提供的催化剂有相较于其他的Fe、Co、Ni类催化剂,稳定性更好,可以循环使用多次。实施例结果表明,本发明提供的催化剂应用于邻氯硝基苯的选择性还原中,转化率可以达到78.3%,选择性可以达到99%以上,且在空气中暴露3个月后,催化剂性能稳定,活性基本没有变化。

## 附图说明

[0021] 图1为实施例1和对比例1~3制备的催化剂的XRD图;

[0022] 图2为实施例1制备的催化剂的TEM图。

## 具体实施方式

[0023] 本发明提供了一种碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 将二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂混合,将所得混合物加热至溶剂蒸干,得到固体物料;

[0025] 将所述固体物料在保护气氛下进行焙烧,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。

[0026] 本发明将二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂混合,将所得混合物加热至溶剂蒸干,得到固体物料。在本发明中,所述氧化硅优选为工业二氧化硅;所述二氧化硅的粒径优选为3~5mm;所述硝酸钴优选为六水合硝酸钴;所述碳源优选包括葡萄糖、蔗糖、氨基葡萄糖盐酸盐和氨基葡萄糖硫酸盐中的一种或几种;所述氮源优选包括三聚氰胺、1,10-菲啉、环糊精、尿素和2-甲基咪唑中的一种或几种;所述溶剂优选包括水和乙醇;所述水和乙醇的体积比优选为1:0~1,更优选为1:0.3~0.8;当乙醇用量为0时,所述溶剂即为水;所述水优选为去离子水;所述二氧化硅、硝酸钴、碳源、氮源和溶剂的用量比优选为1g:1g:0.5~5g:0.5~5g:50mL,更优选为1g:1g:1~3g:1~3g:50mL。

[0027] 在本发明中,所述加热至溶剂蒸干的加热温度优选为40~60℃,更优选为45~55℃;所述加热至溶剂蒸干优选在搅拌条件下进行;本发明通过加热蒸干溶剂,使硝酸钴、碳

源和氮源形成具有一定结构的配合物。

[0028] 得到固体物料后,本发明将所述固体物料在保护气氛下进行焙烧,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂。在本发明中,所述焙烧的温度优选为500~900℃,更优选为600~800℃,所述焙烧的时间优选为1~5h,更优选为2~4h;所述保护气氛优选为氮气。在焙烧过程中,硝酸钴首先分解为金属Co或Co的氧化物颗粒( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 等),同时碳和氮前驱体经历聚合和分解的过程形成氮掺杂碳材料,在进一步焙烧过程中,碳将Co氧化物还原为金属Co。此外,在焙烧过程中,氮源聚合形成层状的石墨氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ),同时碳源在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层间聚合形成碳骨架,钴纳米颗粒则镶嵌在层状结构中,随着焙烧的继续进行,钴纳米颗粒催化碳层生成氮掺杂的碳管,最后纳米Co颗粒外部均被几层石墨炭所包覆,这种特殊的结构还可以避免钴纳米颗粒被氧化,提高催化剂的稳定性。

[0029] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂,所述催化剂包括二氧化硅载体、负载在二氧化硅载体上的氮掺杂碳包覆的金属钴纳米颗粒;且金属钴纳米颗粒表面的氮掺杂碳材料包覆层上存在缺口,可供反应物分子与钴纳米颗粒接触;在本发明中,所述催化剂中金属钴纳米颗粒的负载量优选为20~40wt%;氮掺杂碳材料包覆层中碳的负载量优选为23~28wt%,氮的负载量优选为5~8wt%;本发明提供的催化剂具有以下优势:纳米Co颗粒被氮掺杂碳材料包裹,由于碳层的存在,空间上使得金属颗粒相互隔开,可以防止其在反应过程中流失和团聚,保证了催化剂具有较好的稳定性;并且所包覆的纳米Co颗粒具有磁性,整个包覆结构也具有磁性,反应结束后催化剂很容易再回收利用;在一些反应中,底物分子中含有氮、硫等杂原子(如喹啉、甲基吡啶等),这些杂原子与金属具有较强的配位能力,容易使金属催化剂失活,而碳层的存在可以减弱或消除这种影响;杂原子氮的引入,改善了碳层的电子性质,增加了催化剂在极性溶液中的分散度,增强了底物在催化剂表面的吸附能力,同时氮原子的引入有助于纳米Co颗粒的分散。

[0030] 本发明还提供了上述方案所述碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂在选择性还原硝基化合物制胺中的应用。本发明对所述应用的具体方法没有特殊要求,使用本领域技术人员熟知的方法进行应用即可。

[0031] 下面结合实施例对本发明提供的方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0032] 实施例1

[0033] 将1g工业氧化硅,1g六水合硝酸钴,0.5g蔗糖,5g尿素溶于50mL乙醇:水=1:1(体积比)的混合溶剂中,60℃搅拌蒸干,得到的固体在氮气气氛下800℃焙烧1h,焙烧后得到目标催化剂。

[0034] 实施例2

[0035] 将1g工业氧化硅,1g六水合硝酸钴,1g氨基葡萄糖盐酸盐,2g尿素溶于50mL乙醇:水=1:1(体积比)的混合溶剂中,40℃搅拌蒸干,得到的固体在氮气气氛下700℃焙烧3h,焙烧后得到目标催化剂。

[0036] 实施例3

[0037] 将1g工业氧化硅,1g六水合硝酸钴,0.5g葡萄糖,3三聚氰胺溶于50mL乙醇:水=1:1(体积比)的混合溶剂中,50℃搅拌蒸干,得到的固体在氮气气氛下500℃焙烧1h,焙烧后得到目标催化剂。

[0038] 对比例1

[0039] 其他和实施例1相同,仅不加入蔗糖,所得催化剂记为Co-SiO<sub>2</sub>-N。

[0040] 对比例2

[0041] 其他和实施例1相同,仅不加入尿素,所得催化剂记为Co-SiO<sub>2</sub>-C。

[0042] 对比例3

[0043] 其他和实施例1相同,仅不加入蔗糖和尿素,所得催化剂记为Co-SiO<sub>2</sub>。

[0044] 对比例4

[0045] 其他和实施例1相同,仅将六水合硝酸钴替换为硝酸铁,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Fe催化剂。

[0046] 对比例5

[0047] 其他和实施例1相同,仅将六水合硝酸钴替换为硝酸镍,得到碳氮掺杂二氧化硅负载Ni催化剂。

[0048] XRD测试:对实施例1和对比例1~3制备的催化剂进行X射线衍射测试,所得XRD图如图1所示,其中实施例1制备的催化剂记为Co-SiO<sub>2</sub>-CN。根据图1可以看出,Co/SiO<sub>2</sub>-N和Co/SiO<sub>2</sub>因没有添加碳源,因而都无法通过碳来还原得到单质钴,所以这两个催化剂的XRD曲线中未发现明显的单质Co的三强峰;Co/SiO<sub>2</sub>-C虽然添加了碳源,但是由于没有N元素的存在无法约束负载钴的颗粒尺寸,所以导致Co纳米颗粒尺寸粗大;Co/SiO<sub>2</sub>-CN由于同时添加碳源和氮源,增强了与钴纳米粒子之间的金属-载体的强烈的相互作用,减小了单质钴的颗粒尺寸,也增强了钴颗粒的附着稳定性。同时由于氮原子的引入改变了整个碳材料的电子结构,创造了新的缺陷位,增加了活性位点。从XRD图谱中可以看出Co-SiO<sub>2</sub>-CN中Co粒子的颗粒尺寸较Co/SiO<sub>2</sub>-C小,Co粒子暴露在外部的主要是Co(111)晶面和Co(200)晶面,而Co(111)晶面和Co(200)晶面是加氢反应的活性位点,从XRD测试结果可以看出本发明制备的催化剂具有较高的活性和稳定性,这也与实际的测试结合相符。

[0049] TEM测试:对实施例1制备的催化剂进行TEM测试,所得结果如图2所示,从TEM图中能同时观察到钴的晶格条纹(中心黑色区域实线部分)和碳层的晶格条纹(虚线部分)。

[0050] 应用例

[0051] (1)应用实施例1和对比例4~5制备的催化剂催化邻氯硝基苯的加氢还原反应,反应条件为:6mmol邻氯硝基苯,30mg催化剂,20mL乙醇,反应温度120℃,反应压力H<sub>2</sub>:2MPa,反应时间2h。

[0052] 以对反应的转化率和选择性进行计算,所得结果如表1所示:

[0053] 表1实施例1和对比例4~5所得催化剂的催化结果

催化剂	转化率(%)	选择性(%)
对比例4	7.9	>99%
对比例5	13.3	>99%
实施例1	87.2	>99%

[0055] 根据表1中的数据可以看出,本发明制备的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂应用于硝基化合物的选择性还原中,转化率高,且选择性高,催化效果好。

[0056] (2)循环稳定性测试:使用硝基苯为原料进行循环稳定性的测试,其他条件和(1)中一致,共循环套用6次,目标催化剂在套用中假设损失量为10%,按同样比例改变其他反

应条件,保证比例一致。

[0057] 结果显示,催化剂首次使用时硝基苯转化为苯胺的转化率为88%,第三次和第五、六次转化率达到将近90%,基本能达到新鲜催化剂的水平,对循环套用过的催化剂进行XPS和TEM测试,发现未发生Co颗粒聚集的现象,但是Co的含量略有下降,且循环套用转化率升高的原因可能是由于假设的催化剂10%损失量过多,实际损失没有达到10%,底物的量相应减少,从而导致转化率上升。

[0058] (3) 稳定性测试

[0059] 常规非贵金属Co催化剂暴露在空气中一段时间后,催化剂会很快失活,单质Co在空气状态下极易重新被氧化成三氧化二钴,将实施例1制备的催化剂暴露于空气中不加以防护,以测试其稳定性。结果表明,3个月后,催化剂依然非常稳定,活性几乎没有明显变化。

[0060] 对实施例2~3得到的催化剂按照(1)~(3)的方法进行相同的测试,所得结果和实施例1相似。

[0061] 由以上实施例可以看出,本发明提供的制备方法通过掺杂碳、氮原子制备得到了催化活性高、稳定性好且选择性高的碳氮掺杂二氧化硅负载Co催化剂,在选择性还原硝基化合物制备胺类化合物中具有广阔的应用前景。

[0062] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

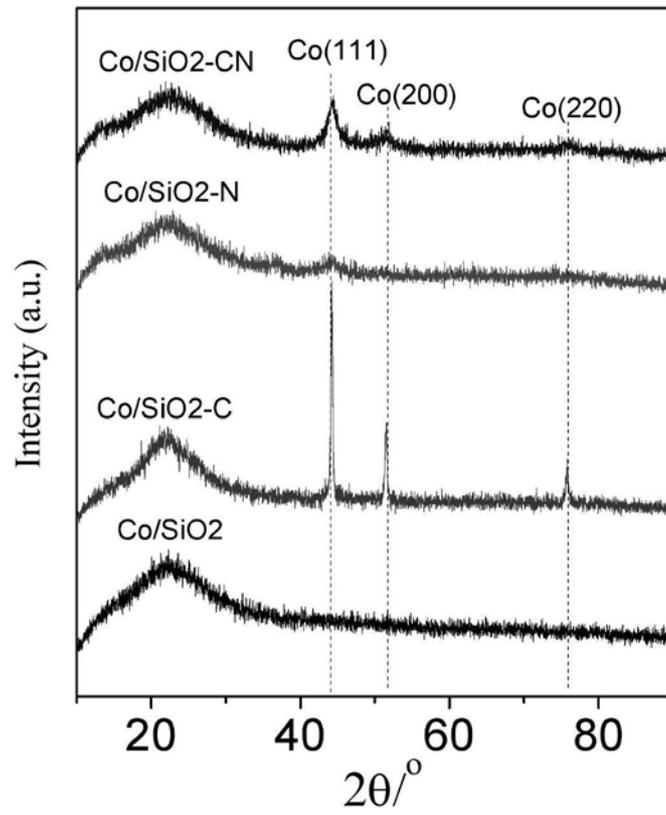


图1

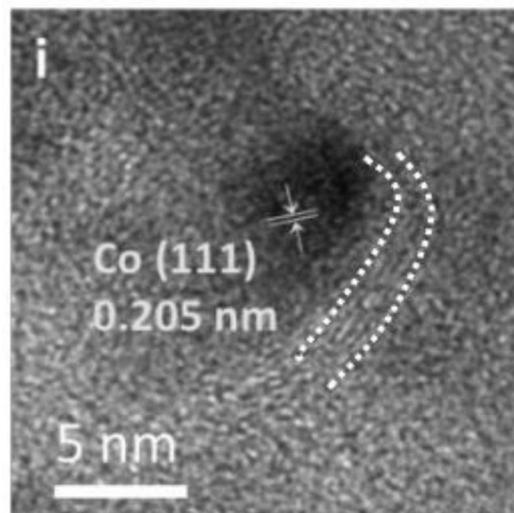


图2