



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111203207 A

(43)申请公布日 2020.05.29

(21)申请号 202010139793.0

(22)申请日 2020.03.03

(71)申请人 徐州工程学院

地址 221000 江苏省徐州市云龙区丽水路2号

(72)发明人 蔡可迎 周颖梅 王鹏 田林
何昌春

(74)专利代理机构 北京淮海知识产权代理事务所(普通合伙) 32205

代理人 李妮

(51)Int.Cl.

B01J 23/18(2006.01)

C07C 213/02(2006.01)

C07C 215/76(2006.01)

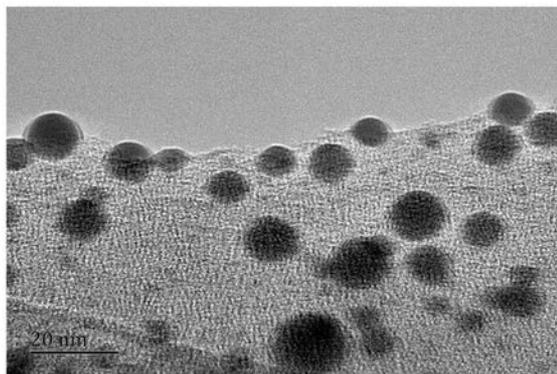
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种还原对硝基苯酚用的催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

一种还原对硝基苯酚用的催化剂及其制备方法和应用,该方法是以L-抗坏血酸、五水硝酸铋为原料,以氯化钾为助剂,经煅烧后直接得到还原对硝基苯酚用的催化剂。具体过程是将计量后的L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾研磨均匀后,将得到的固体混合物转移到带盖坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中煅烧,马弗炉先以1~5℃/min的速率升温至180~200℃,保温1h,再以5~10℃/min的速率升温至300~500℃,保温1~3h,自然冷却后,水洗、干燥得到还原对硝基苯酚用的催化剂。该方法可简化工艺过程、降低生产成本;制备的还原对硝基苯酚用的催化剂中纳米铋颗粒分散均匀,能有效催化硼氢化钾还原对硝基苯酚。



1. 一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将计量后的L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾研磨均匀后,将得到的固体混合物转移到带盖坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中进行焙烧,马弗炉先以1~5°C/min的速率升温至180~200°C,保温0.5~3h,再以5~10°C/min的速率升温至300~500°C,保温1~3h,自然冷却后,水洗、干燥得到还原对硝基苯酚用的催化剂;所述L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾之间的质量比为1:(0.01~0.05):(5~10)。

2. 根据权利要求1所述的一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,其特征在于,所述L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾之间的质量比为1:0.03:8。

3. 根据权利要求1或2所述的一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,其特征在于,所述马弗炉先以3°C/min的速率升温至190°C,保温1h,再以8°C/min的速率升温至400°C,保温2h。

4. 一种还原对硝基苯酚用的催化剂,所述催化剂由根据权利要求1至3中任意一项所述的制备方法制备得到。

5. 根据权利要求4所述的一种还原对硝基苯酚用的催化剂在催化硼氢化钾还原对硝基苯酚中的应用。

一种还原对硝基苯酚用的催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域,具体涉及一种还原对硝基苯酚用的催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 对硝基苯酚是化工生产中重要的有机合成原料,可用于生产医药、农药、杀虫剂和杀菌剂等。由于对硝基苯酚毒性较大、能溶于水、性质稳定,因此,对硝基苯酚一旦进入环境,会对人和动植物造成危害。对硝基苯酚的还原产物对氨基苯酚的毒性相对较低,且在自然界中容易被降解。以贵金属催化硼氢化钠还原对硝基苯酚的研究较多,常用的贵金属有银、金、铂和钯等。虽然贵金属的活性较好,但其价格较高,难以广泛应用。普通金属钴、铜、铋等也可以作为催化此反应的活性组分,这样可以降低催化剂成本。

[0003] 单质金属的比表面积较小,不宜单独作为催化剂,一般是将其分散在载体中,制备负载型催化剂。负载型金属催化剂的制备一般分多步进行,首先制备或购买载体,其次用载体负载金属离子,最后用还原剂将金属离子还原为单质。陈瑞芬和刘丽君以纳米碳球为载体先吸附硝酸铋溶液,再用硼氢化钠还原得到铋/碳催化剂(陈瑞芬,刘丽君.武汉纺织大学学报,2016,29(3):64-67.)。赵士夺、李其明等先用共沉淀法制备四氧化三铁,再用四氧化三铁负载银离子,然后用硼氢化钠或水合肼还原银离子,得到Ag/Fe₃O₄催化剂(赵士夺,李其明,李芳,梁志花,陈安国.应用化工,2017,46(3):426-429,434)。上述制备催化剂的方法,成本较高,步骤较繁琐。

[0004] 我国铋资源丰富,储量总计50-60万吨,占世界总储量的70%。铋的毒性很低,是一种“绿色”金属。铋(III)盐也是安全、无毒的,常被设计成环境友好的催化剂。因此,开发一种成本低、工艺简单的制备负载型铋催化剂的方法具有十分重要的现实意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种还原对硝基苯酚用的催化剂及其制备方法和应用,该方法可简化工艺过程、降低生产成本;制备的还原对硝基苯酚用的催化剂能有效催化硼氢化钾还原对硝基苯酚。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,包括以下步骤:将计量后的L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾研磨均匀后,将得到的固体混合物转移到带盖坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中进行焙烧,马弗炉先以1~5°C/min的速率升温至180~200°C,保温0.5~3h,再以5~10°C/min的速率升温至300~500°C,保温1~3h,自然冷却后,水洗、干燥得到还原对硝基苯酚用的催化剂;所述L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾之间的质量比为1:(0.01~0.05):(5~10)。

[0007] 优选的,所述L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾之间的质量比为1:0.03:8。

[0008] 优选的,所述马弗炉先以3°C/min的速率升温至190°C,保温1h,再以8°C/min的速率升温至400°C,保温2h。

[0009] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂,所述催化剂由上述制备方法制备得到。

[0010] 上述制备方法制备得到的一种还原对硝基苯酚用的催化剂在催化硼氢化钾还原对硝基苯酚中的应用。

[0011] 本发明中L-抗坏血酸在高温下可以碳化,是形成碳材料的原料;另外,L-抗坏血酸还具有还原性,在一定温度下可以将三价铋盐还原为单质铋;氯化钾作为分散剂能够防止铋颗粒长大,同时也可以隔绝空气,使煅烧过程无须氮气保护。在煅烧过程中,L-抗坏血酸不断聚合,同时将铋离子还原为铋单质,氯化钾防止铋颗粒长大,随着时间的延长,聚合物进一步碳化,最终形成纳米铋/碳催化剂作为还原对硝基苯酚用的催化剂。

[0012] 与现有技术相比,本发明以廉价、常见的L-抗坏血酸、五水硝酸铋和氯化钾为原料,降低了生产成本;在马弗炉中采用煅烧法一步制得还原对硝基苯酚用的催化剂,无需后处理,反应一步完成,简化了生产工艺。本发明无需使用复杂昂贵的仪器设备,易于工业化生产。通过本发明制备方法得到的还原对硝基苯酚用的催化剂,将其作为催化硼氢化钾还原对硝基苯酚的催化剂,具有较高的催化活性和较好的重复性。

附图说明

[0013] 图1是本发明实施例一所制备的还原对硝基苯酚用的催化剂的透射电镜图;

[0014] 图2是本发明实施例一所制备的还原对硝基苯酚用的催化剂的X-射线衍射图;

[0015] 图3是本发明实施例一所制备的还原对硝基苯酚用的催化剂的X-射线光电子能谱图;

[0016] 图4是本发明实施例一所制备的还原对硝基苯酚用的催化剂催化硼氢化钾还原对硝基苯酚的效果图;

[0017] 图5是本发明实施例一所制备的还原对硝基苯酚用的催化剂催化硼氢化钾还原对硝基苯酚的重复性结果图。

具体实施方式

[0018] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0019] 实施例一

[0020] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,包括以下步骤:将5g L-抗坏血酸、0.15g五水硝酸铋和40g氯化钾研磨均匀后,将得到的固体混合物转移到带盖坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中进行焙烧,马弗炉先以3℃/min的速率升温至190℃,保温1h,再以8℃/min的速率升温至400℃,保温2h,自然冷却后水洗除去氯化钾,干燥得到还原对硝基苯酚用的催化剂。

[0021] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂,所述催化剂由上述制备方法制备得到。

[0022] 采用透射电镜、X-射线粉末衍射仪、X-射线光电子能谱仪等表征所制备的催化剂。图1、图2、和图3分别是按上述实施例一步骤制备催化剂的透射电镜图、X-射线衍射图和X-射线光电子能谱图。

[0023] 从图1中可以看出,纳米铋颗粒分散在碳材料表面,颗粒尺寸多在3~10nm之间,说明在制备过程中铋颗粒被有效分散,没有聚集成大颗粒。

[0024] 从图2中可以看出,图中在26°左右有一个较宽的衍射峰,这是石墨(002)晶面的衍

射峰,峰的强度不大,表明结晶度较低,即材料为无定型碳;在 27.1° 、 37.7° 、 39.9° 、 48.6° 、 56.2° 和 64.5° 处有明显的衍射峰,这些是铋单质的特征峰,分别对应铋的(012)、(104)、(110)、(202)、(024)和(122)晶面,表明本实施例制备的样品中含有铋单质。综上分析可知,本实施例制备的催化剂为碳负载纳米铋材料。

[0025] 从图3中可以看出,催化剂中含有铋、碳、氧等元素。碳的原子百分数约为85.41%,氧的原子百分数约为14.23%,铋的原子百分数约为0.36%。结果表明,铋成功负载在碳材料中,这与图1和图2的结果一致。

[0026] 为进一步验证本实施例制备的催化剂的催化性能,将本实施例制备的催化剂,用于硼氢化钾还原对硝基苯酚的反应,测试其催化活性。具体验证过程如下:

[0027] 将本实施例制备的0.03g催化剂和100mL浓度为2mmol/L的对硝基苯酚溶液放入圆底烧瓶中,用水浴加热烧瓶,控制水浴温度为 30°C ,开动磁力搅拌,转速为1000r/min左右;温度稳定后,将0.43g硼氢化钾投入反应烧瓶中,开始计时,并立刻用带有滤膜的针管抽取3mL反应液,用紫外-可见分光光度计检测反应液在400nm处的吸光度。然后每隔2min抽取反应液,并检测吸光度,判断反应进程。反应完成后,用离心机分离回收催化剂,将回收的催化剂用蒸馏水洗涤3遍后,重复使用。

[0028] 图4为本实施例所制备的催化剂催化硼氢化钾还原对硝基苯酚的效果图。从图中可以看出,随着反应的进行,对硝基苯酚的降解率不断增大,反应10min对硝基苯酚的降解率为98.7%,已基本降解完全。这一结果表明本实施例样品的催化效果显著。

[0029] 图5为本实施例所制备的催化剂催化硼氢化钾还原对硝基苯酚的重复性结果图,从图中可以看出,前9次使用催化剂,其活性变化不大,第10次催化剂活性有明显下降。这一结果表明本实施例催化剂较稳定,能多次重复使用。

[0030] 实施例二

[0031] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,包括以下步骤:将5g L-抗坏血酸、0.05g五水硝酸铋、25g氯化钾研磨均匀后,将得到的固体混合物转移到带盖坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中进行焙烧,马弗炉先以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 180°C ,保温3h,再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 300°C ,保温1h,自然冷却后水洗除去氯化钾,干燥得到还原对硝基苯酚用的催化剂。

[0032] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂,所述催化剂由上述制备方法制备得到。

[0033] 用透射电镜、X-射线衍射仪和X-射线光电子能谱仪等对催化剂进行表征,结果表明,纳米铋颗粒分散在碳材料表面,没有聚集成大颗粒,颗粒尺寸多在2~8nm之间。催化剂中碳、氧、铋的原子百分数分别为79.88%、19.96%、0.16%,说明铋成功负载在碳材料中。

[0034] 将本实施例制备的催化剂用于催化硼氢化钾还原对硝基苯酚,反应15min时,对硝基苯酚的降解率为97.4%,催化剂使用10次活性没有明显下降。测试结果表明材料具有较高的催化活性和较好的重复性。

[0035] 实施例三

[0036] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,包括以下步骤:将5g L-抗坏血酸、0.25g五水硝酸铋、50g氯化钾研磨均匀后,将得到的固体混合物转移到带盖坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中进行焙烧,马弗炉先以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 200°C ,保温0.5h,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500°C ,保温3h,自然冷却后水洗除去氯化钾,干燥得到还原对硝基苯酚用

的催化剂。

[0037] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂,所述催化剂由上述制备方法制备得到。

[0038] 用透射电镜、X-射线衍射仪和X-射线光电子能谱仪等对催化剂进行表征,结果表明,纳米铋颗粒分散在碳材料表面,没有聚集成大颗粒,纳米铋颗粒尺寸多在5~15nm之间。催化剂中碳、氧、铋的原子百分数分别为89.33%、9.86%、0.81%,说明铋成功负载在碳材料中。

[0039] 将本实施例制备的催化剂用于催化硼氢化钾还原对硝基苯酚,反应8min时,对硝基苯酚的降解率为98.5%,催化剂使用7次活性没有明显下降。测试结果表明材料具有较高的催化活性和较好的重复性。

[0040] 实施例四

[0041] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂的制备方法,包括以下步骤:将5g L-抗坏血酸、0.20g五水硝酸铋、40g氯化钾研磨均匀后,将得到的固体混合物转移到带盖坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中进行焙烧,马弗炉先以4°C/min的速率升温至195°C,保温1h,再以6°C/min的速率升温至450°C,保温2.5h,自然冷却后水洗除去氯化钾,干燥得到还原对硝基苯酚用的催化剂。

[0042] 一种还原对硝基苯酚用的催化剂,所述催化剂由上述制备方法制备得到。

[0043] 用透射电镜、X-射线衍射仪和X-射线光电子能谱仪等对催化剂进行表征,结果表明,纳米铋颗粒分散在碳材料表面,没有聚集成大颗粒,纳米铋颗粒尺寸多在3~15nm之间。催化剂中碳、氧、铋的原子百分数分别为87.46%、11.77%、0.77%,说明铋成功负载在碳材料中。

[0044] 将本实施例制备的催化剂用于催化硼氢化钾还原对硝基苯酚,反应10min时,对硝基苯酚的降解率为98.3%,催化剂使用8次活性没有明显下降。测试结果表明材料具有较高的催化活性和较好的重复性。

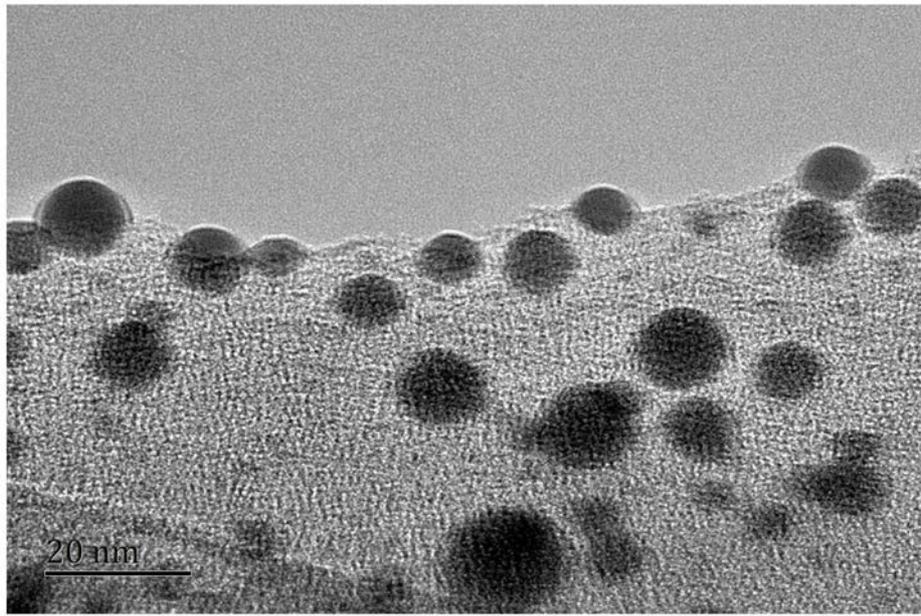


图1

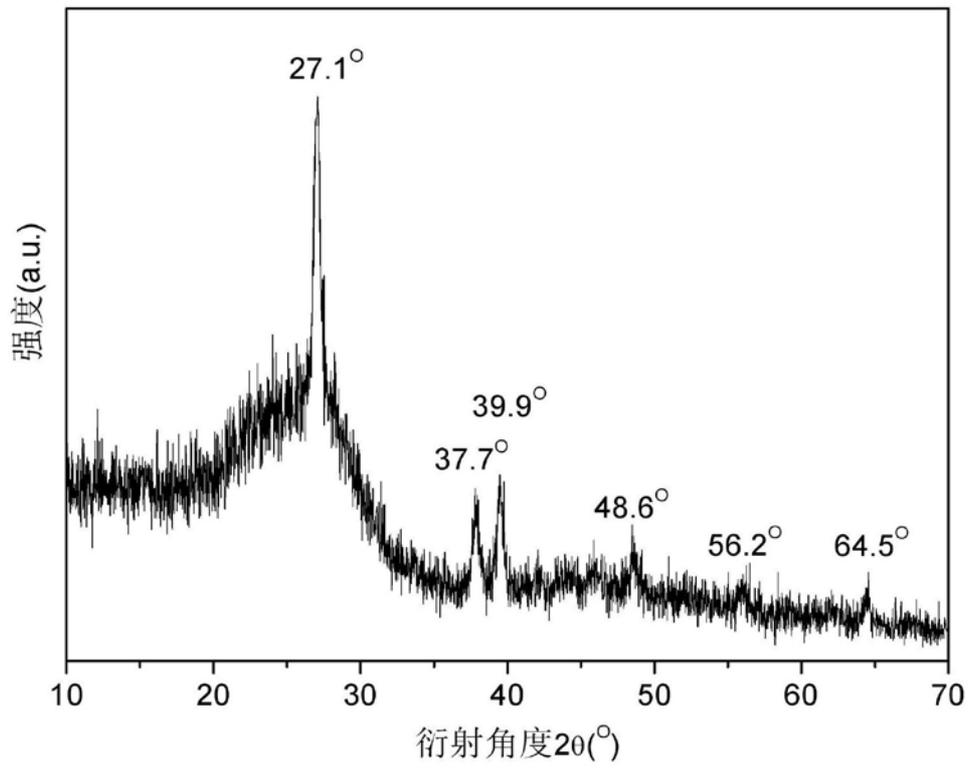


图2

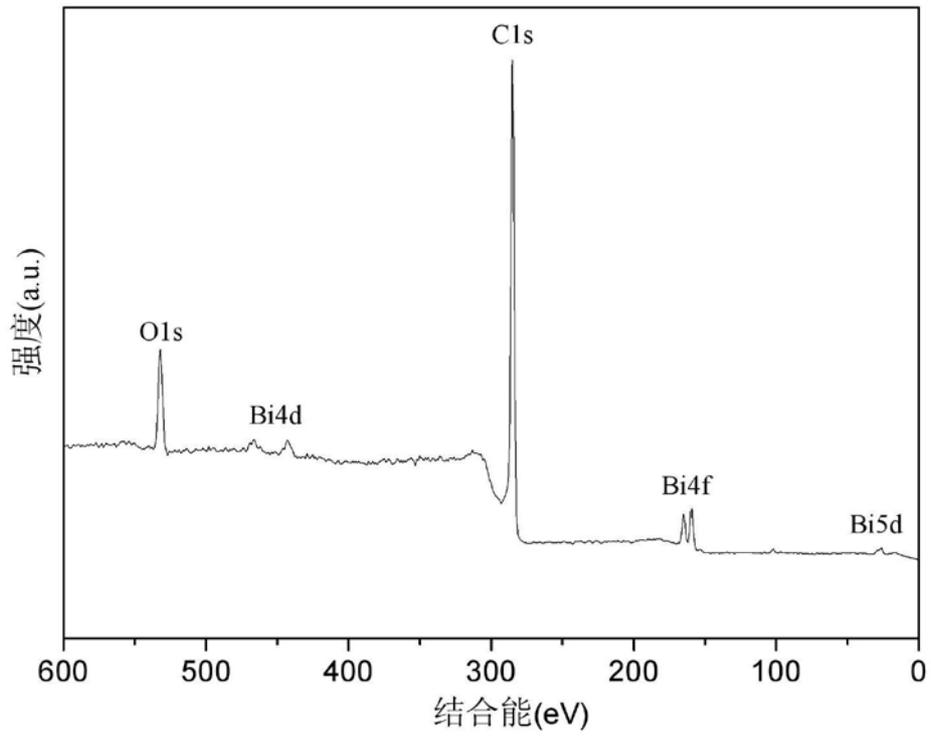


图3

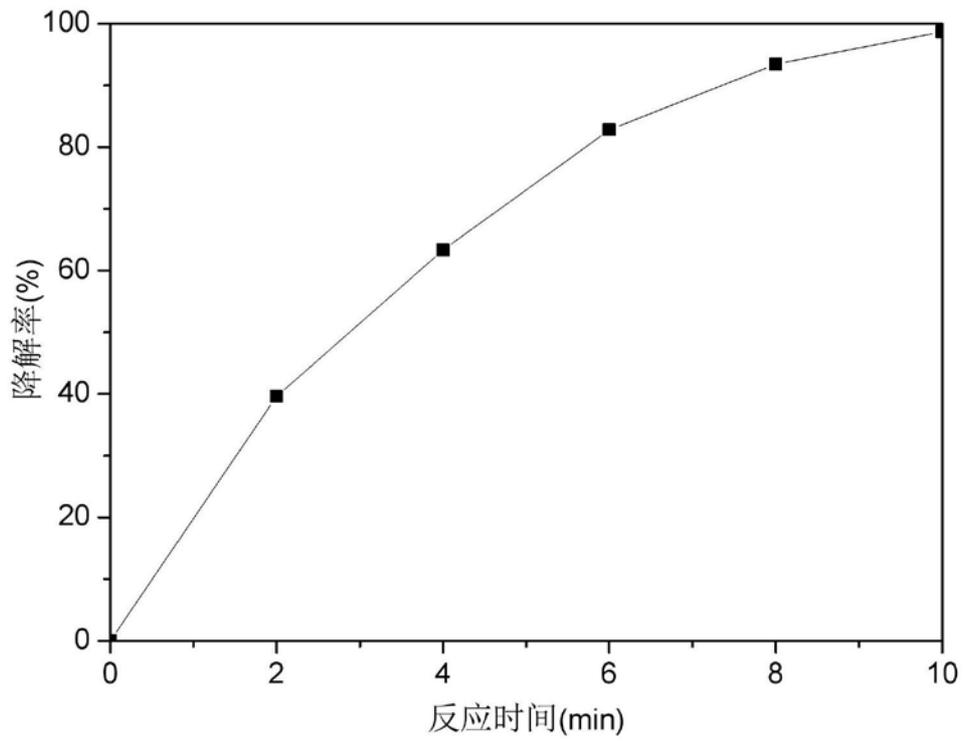


图4

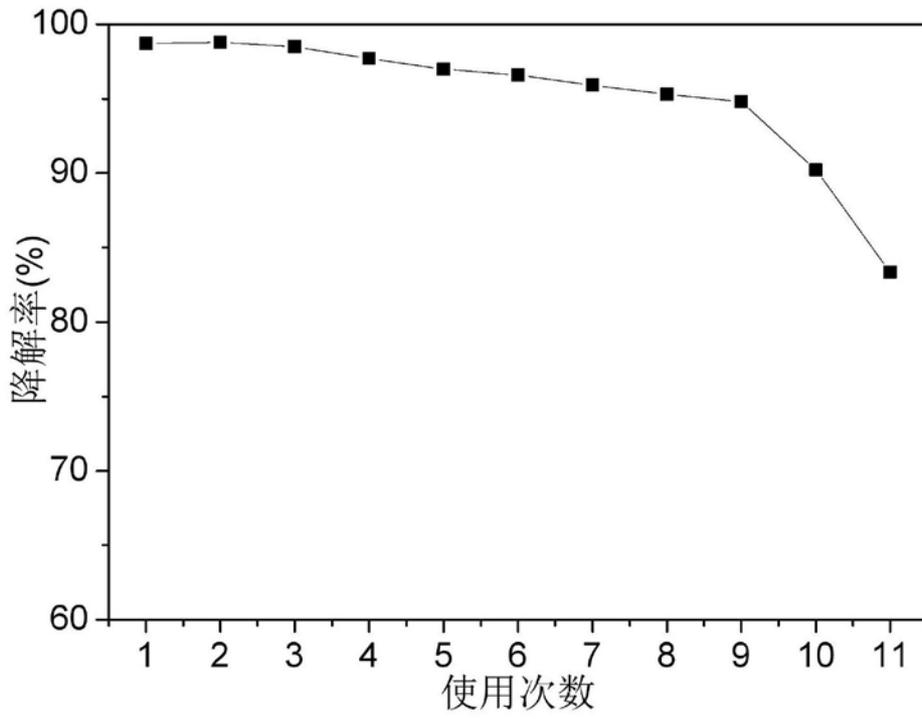


图5