



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106512998 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201610936882.1

(22)申请日 2016.11.01

(71)申请人 南昌师范学院

地址 330012 江西省南昌市经开区瑞香路
889号

(72)发明人 姚菊英 夏克坚 罗明洪
欧阳晓飞

(74)专利代理机构 江西省专利事务所 36100
代理人 张静

(51)Int.Cl.

B01J 23/75(2006.01)

C07C 231/12(2006.01)

C07C 237/30(2006.01)

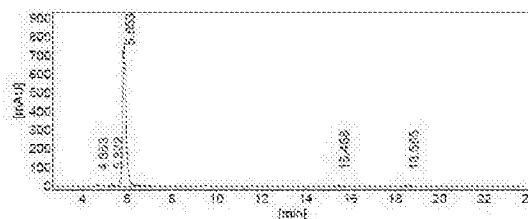
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54)发明名称

钴、镁氧化物复合催化剂制备方法及应用

(57)摘要

本发明涉及一种钴、镁氧化物复合催化剂制备方法,所述制备方法为,将Mg(NO₃)₂·6H₂O和Co(NO₃)·6H₂O溶解于水中,在强力搅拌下滴加到NaOH和Na₂CO₃的混合溶液中,升温到80-90℃,保持反应时间2-4小时,过滤,用去离子水洗涤2-4遍,50-60℃干燥24-48小时,400-550℃焙烧2-3小时,自然降到室温,制得CoO-MgO系加氢催化剂。该复合催化剂制备方法简单,用作芳硝基水合肼还原的催化剂,产品纯度高,效果好,可以克服以钨炭为催化剂常压加氢还原的高成本和高设备要求,也无铁粉还原产生的金属污染问题,且催化剂可以重复使用。



分析结果表

峰号	保留时间	峰面积	峰高	峰宽	峰宽@0.5σ	峰宽@1σ
1	4.893	10000	10000	0.100	0.071	0.141
2	4.977	10000	10000	0.100	0.071	0.141
3	13.469	10000	10000	0.100	0.071	0.141
4	18.895	10000	10000	0.100	0.071	0.141
总计		794484	8520627	100.0000		

1. 一种钴、镁氧化物复合催化剂的制备方法,其特征在于,它包括以下步骤:

(1) 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比(2-4):(1-3)溶解于水中,再将其并在搅拌下滴加到 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合溶液中,混合溶液中的 NaOH 的浓度为2-4mol/L, Na_2CO_3 的浓度为0.1-0.6 mol/L,之后升温到80-90°C,保持反应时间2-4小时,过滤,用去离子水洗涤2-4遍;

(2) 将上述步骤中所得固体在50-60°C干燥24-48小时,然后400-550°C焙烧2-3小时,再自然降温至室温,制得目标物。

2. 一种如权利要求1所述方法制得的钴、镁氧化物复合催化剂,在曲坦类药物中间体芳硝基化合物的水合肼还原中的应用。

3. 一种如权利要求1所述方法制得的钴、镁氧化物复合催化剂,在氟伐曲坦的中间产物硝基苯甲酰胺的水合肼还原中的应用。

钴、镁氧化物复合催化剂制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂新材料,尤其涉及一种芳硝基化合物催化加氢还原的多孔氧化钴/氧化镁复合催化剂的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 芳香硝基化合物还原为相应的芳胺,主要方法有催化氢化法、CO/H₂O还原法、金属还原法、硫化碱还原法、金属氢化物还原法、电化学还原法和光化学还原法。其中催化氢化法中的水合肼加氢还原法反应收率高,选择性好,具有很高的应用价值(尹静梅,化学研究,2010年01期,96-101)。5-HT 受体激动剂(即曲坦类药物)是偏头痛急性发作的有效治疗药,迄今为止,共有7个上市的曲坦类药物,如舒马曲坦、阿莫曲坦、氟伐曲坦等,其合成工艺中的硝基还原常用以钯炭为催化剂常压加氢还原法、铁粉还原法、活性碳-氯化铁-水合肼还原法等,但都有一定的局限性。钯炭为催化剂常压加氢还原的成本高、对设备的要求高;铁粉还原会产生金属污染问题;活性碳-氯化铁-水合肼还原法存在催化剂容易结球和悬浮,导致转化率低,产品纯度不高。有文献报道研究了金属氧化物复合催化剂作为芳硝基化合物催化氢转移还原制备普通芳胺的方法(石奇勋,芳硝基化合物温和条件下催化氢转移还原研究,博士毕业论文),探讨了以镍铁复合氧化物为催化剂、以镁铁复合氧化物为催化剂、以Fe-MCM-41为催化剂催化芳硝基化合物的氢转移还原,以钴镁氧化物为催化剂进行硝基还原的还鲜有报道。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为克服芳硝基水合肼还原的现有技术中催化剂成本高、对设备要求高,或金属污染环境,或转化率低、产品纯度不高等问题,提供一种钴、镁氧化物复合催化剂的制备方法。

[0004] 本发明的钴、镁氧化物复合催化剂制备方法,包括以下步骤:

1、将摩尔比为(2-4):(1-3)的Mg(NO₃)₂·6H₂O和Co(NO₃)₂·6H₂O溶解于水,再将其在搅拌下滴加到浓度为2-4mol/L的NaOH和浓度为0.1-0.6 mol/L的Na₂CO₃混合溶液中,之后升温到80-90℃,保持反应时间2-4小时,过滤,用去离子水洗涤2-4遍。

[0005] 2、将得到的固体在50-60℃干燥24-48小时,然后400-550℃焙烧2-3小时,再自然降温至室温,制得CoO-MgO 钴、镁氧化物复合催化剂。

[0006] 本发明的钴、镁氧化物复合催化剂制备方法优点是,催化剂制备方法简单,价格便宜,回收容易,不污染环境,催化效率高,转化率高,反应后的产品纯度高。它克服了以往芳硝基还原技术中以钯炭为催化剂常压加氢还原的高成本和精设备要求,也无铁粉还原产生的金属污染问题,且催化剂可以重复使用。

附图说明

[0007] 图1为根据实施例1制得的催化剂用于芳硝基还原所得产物的高压液相色谱分析

(HPLC) 图谱;

图2为根据实施例2中芳硝基催化加氢还原所得产物的高压液相色谱分析(HPLC)图谱。

具体实施方式

[0008] 一种钴、镁氧化物复合催化剂制备方法是,将摩尔比为(2-4):(1-3)的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于水中,在强力搅拌下滴加到浓度为2-4mol/L的NaOH和浓度为0.1-0.6 mol/L的 Na_2CO_3 混合溶液中,升温到80-90℃,保持反应2-4小时,过滤,用去离子水洗涤2-4遍。将得到的固体在50-60℃干燥24-48小时,400-550℃焙烧2-3小时,自然降到室温,制得CoO-MgO系复合催化剂。

[0009] 以下进一步提供本发明的3个实施例:

实施例1:

将25.6g的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和14.55g的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于70mL水中,在强力搅拌下滴加到150mL浓度为2mol/L的NaOH和浓度为0.1 mol/L的 Na_2CO_3 混合溶液中,升温到85℃,保持反应2小时,过滤,用去离子水洗涤4遍。将得到的固体在60℃干燥24小时,450℃焙烧2小时,自然降到室温,制得CoO-MgO系复合催化剂。

[0010] 将0.83g氟伐曲坦中间体对硝基苯甲酰胺加入由10mL异丙醇和5mL四氢呋喃配制的混合液中,加入上述方法制得的催化剂0.05g,在70℃搅拌、保持微沸腾下滴加1mL浓度为80%的水合肼,30分钟滴加完,保持回流3h,趁热过滤,旋蒸溶剂后得到白色固体化合物,经高压液相分析,原料转化率达99.9%,粗产品纯度为98.97%。

[0011] 实施例2:

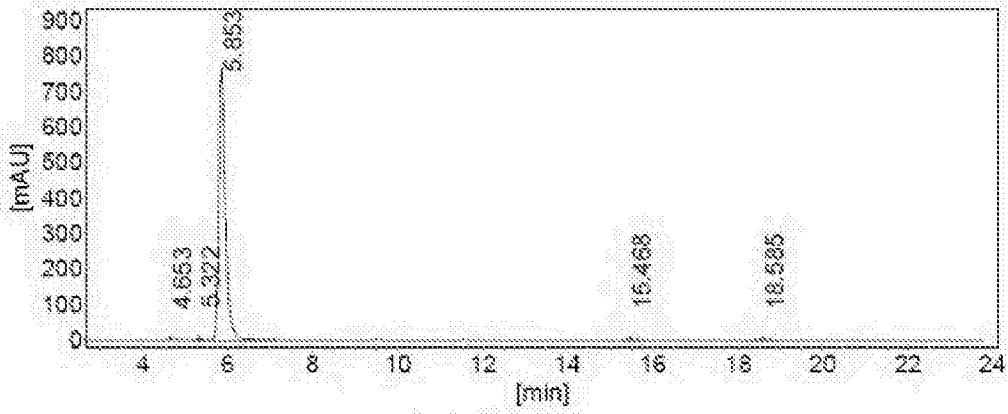
将25.6g的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和14.55g的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于70mL水中,在强力搅拌下滴加到150mL浓度为2mol/L的NaOH和浓度为0.1 mol/L的 Na_2CO_3 混合溶液中,升温到85℃,保持反应2小时,过滤,用去离子水洗涤4遍。将得到的固体在60℃干燥24小时,450℃焙烧2小时,自然降到室温,制得CoO-MgO系复合催化剂。

[0012] 将0.83g氟伐曲坦中间体对硝基苯甲酰胺加入15mL异丙醇中,加入上述方法制得的催化剂0.05g,在70℃搅拌、保持微沸腾下滴加1mL浓度为80%的水合肼,30分钟滴加完,保持回流7h,趁热过滤,旋蒸溶剂后得到白色固体化合物,经高压液相分析,原料转化率达99.9%,粗产品纯度为99.47%。

[0013] 实施例3:

将25.6g的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和14.55g的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于70mL水中,在强力搅拌下滴加到150mL浓度为2.5mol/L的NaOH和浓度为0.1 mol/L的 Na_2CO_3 混合溶液中,升温到85℃,保持反应2小时,过滤,用去离子水洗涤4遍。将得到的固体在60℃干燥24小时,450℃焙烧2小时,自然降到室温,制得CoO-MgO系复合催化剂。

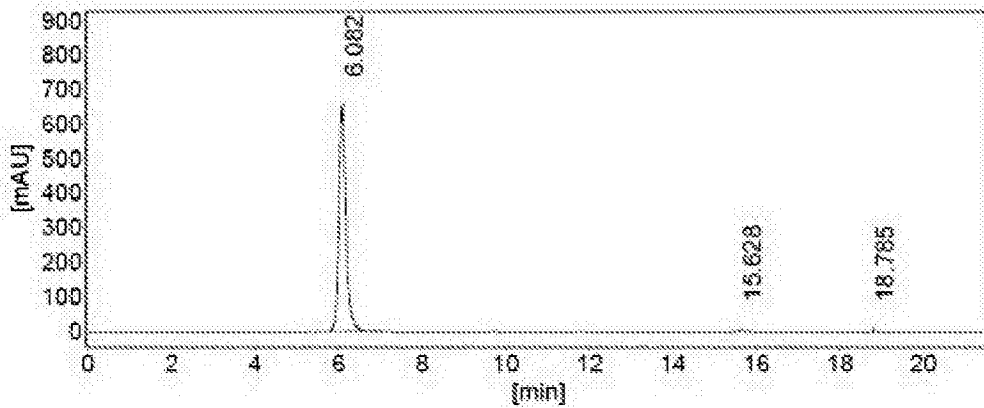
[0014] 将0.83g氟伐曲坦中间体对硝基苯甲酰胺加入15mL乙醇中,加入上述方法制得的催化剂0.05g,在70℃搅拌、保持微沸腾下滴加1mL浓度为80%的水合肼,30分钟滴加完,保持回流8.5h,趁热过滤,旋蒸溶剂后得到白色固体化合物,经高压液相分析,原料全部转化,粗产品纯度为94%。



分析结果表

峰序	组分名	保留时间 [min]	峰高 [uAU]	峰面积 [uAU*s]	面积%	含量 [%]
1		4.653	1135	9787	0.1147	---
2		5.322	3494	35344	0.4143	---
3		5.853	757599	8442816	98.8718	---
4		15.468	895	15340	0.1798	---
5		18.585	1411	27240	0.3193	---
总计:			764494	8530527	100.0000	0

图1



分析结果表

峰序	组分名	保留时间 [min]	峰高 [uAU]	峰面积 [uAU*s]	面积%	含量 [%]
1		6.082	649881	7438992	98.4709	---
2		15.628	2241	34537	0.4618	---
3		18.785	436	5036	0.0673	---
总计:			652558	7478565	100.0000	0

图2