

沸石对 NO₂ 选择性硝化甲苯的催化性能

郭灿雄¹ 雒纯丹¹ 张强^{2*}

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 北京理工大学理学院, 北京 100084)

摘要: 用二氧化氮为硝化剂, 在氧气存在的液相反应中, 比较了不同类型的分子筛及杂多酸等固体酸对甲苯选择硝化的催化性能。H 沸石的硝化催化活性和对位选择硝化的选择性均高于其它催化剂。用 Fe³⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ 和 B³⁺ 等进行离子交换、用盐酸和 NaAlO₂ 进行脱铝及补铝等处理对 H 沸石的催化性能影响不显著。随着离子交换使用的 NaAc 溶液浓度增加, H 沸石催化硝化甲苯的性能逐渐降低。H 沸石的最佳焙烧温度为 550。增加催化剂用量和延长反应时间有利于提高催化剂的活性和对 *p*-MNT 的选择性。提高反应温度有利于提高反应速率及对硝基甲苯的选择性, 但过高温度导致副产物增多, 降低收率。

关键词: 沸石; 催化剂; 硝化; 甲苯; 二氧化氮

中图分类号: O625.61; TQ426.65

对硝基甲苯 (*p*-MNT) 是化工、医药等行业的重要原料和中间体^[1]。目前工业上采用传统的混酸法硝化对设备腐蚀严重, 产生废酸造成环境污染。由于混酸法生产的 MNT 产物中的对位和邻位异构体物质的量比值 (*p/o*) 仅为 0.6^[1], 用固体酸取代液体酸作为硝化催化剂的研究一直受到人们的关注^[2]。在甲苯的硝酸硝化体系, 沸石等作为固体酸催化剂的研究较多^[3-5], 但没有从根本上解决腐蚀和废酸污染等问题。最近, Peng 等^[6]报道了使用 NO₂ 作硝化剂时, ZSM-5 型分子筛表现出最高的甲苯硝化催化活性和对位硝化选择性。

Smith 等^[7]曾报道 沸石在芳烃硝化反应中表现出比其它沸石等固体酸更优越的催化性能, 并且发现其性能与加料的次序密切相关。Bernasconi 等^[8]发现只有在 沸石的表面上可以形成其特有的表面吸附复合物, 导致它的对位硝化选择性远比其它催化剂高。在用不同硝化剂对取代苯及其它卤代烷的硝化体系中, 沸石也表现出高于其他沸石的优越性能^[9-11]。本工作使用液态二氧化氮为硝化剂, 在氧气存在的条件下, 对比了不同分子筛及杂多酸等固体酸的选择性硝化催化性能, 首次报道 H

沸石的甲苯硝化催化活性和 *p*-MNT 的选择性均高于其它催化剂。考察了 H 沸石经不同阳离子交换、脱铝、补铝处理和不同焙烧温度以及反应条件等因素对其催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

HY(5.2, 为硅铝摩尔比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$), HZSM-5(38), H(20.5), 沸石均购自北京石科院。沸石在 500 空气中焙烧 8 h 后用于催化反应。磷钨酸和磷钼酸直接采用试剂(分析纯)。将 H 沸石原粉分别焙烧 8 h 得不同温度焙烧的沸石催化剂。分别用 100 mL (2 mol/L) 的 FeCl₃, Mg(NO₃)₂, ZnCl₂, H₃BO₃ 及不同浓度的 NaAc 溶液与 5 g H 沸石回流 24 h, 经洗涤、干燥后, 在 500 焙烧得离子交换的沸石 MH (M = Fe, Mg, Zn, B 及 Na)。分别用 100 mL 不同浓度的 HCl 溶液和 NaAlO₂ 溶液与 5 g H 沸石在 80 下搅拌 4 h, 经洗涤、干燥后在 500 焙烧, 分别得脱铝和补铝处理的沸石。H 沸石经 550 焙烧后, 用于考察反应条件对催化剂性能的影响。

1.2 催化剂的表征

样品组成分析采用 Rigaku 3271E 型 X-射线荧光光谱仪进行。样品的 XRD 谱图是在 Rigaku D/Max 2500 型 X-射线粉末衍射仪上测得的(扫描速率 5°/min, Cu 靶 K 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 20 mA)。将同一组沸石样品在 $2\theta = 22.4^\circ$

收稿日期: 2004-03-10

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划(2001BA308A12)

第一作者: 男, 1963 年生, 副教授, 理学博士

*通讯联系人

E-mail: zhang.qiang@263.net, or guocx@mail.buct.edu.cn

处特征衍射峰的相对高度作对比,计算得各样品的相对结晶度。

1.3 催化硝化反应

将 CHCl₃ (20 mL)、甲苯 (5 mL)、液体 NO₂ (1 mL)、催化剂 (2 g) 和 3A 分子筛 (0.5 g) 加入带磁力搅拌的高压釜中,在 45 °C, 0.3 MPa 氧气气氛中反应 1.5 h。滤除沸石,经气相色谱 (SE-30 毛细柱, ϕ 0.3 mm \times 30 m) 分析,氢焰检测器检测。硝基苯为内标,计算混合物组成。催化剂的活性用 NO₂ 的转化率 (Z) 衡量,催化剂的选择性是指硝化产物 MNT 中对、邻位异构体物质的量之比 (p/o)。MNT 的收率是指 MNT 在所有产物中的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 固体酸催化剂的硝化催化性能

表 1 是不同催化剂的甲苯催化硝化性能。由表 1 看出,几种固体酸催化剂均能催化甲苯的单硝化反应。在反应产物中,除单硝基甲苯外,还有少量苯甲醛 (PF) 和苯基硝基甲烷 (PNM) 副产物。此条件下,未检测到可观测量的二硝基甲苯。与文献报道在较低温度下主要为单硝化产物的结果一致^[10]。

表 1 不同催化剂的催化性能

Table 1 Catalytic properties of different catalysts

催化剂	Z / %	MNT 收率 / %	p/o	MNT 各组分摩尔分数 x / %		
				σ	m^r	p^r
HZSM-5	16.1	88.2	0.83	42.3	7.3	35.2
H	19.7	88.8	0.90	41.9	5.7	37.9
HY	10.2	83.9	0.63	44.0	7.0	27.8
磷钼酸	18.8	84.6	0.65	44.2	7.0	28.9
磷钨酸	20.7	86.5	0.70	45.0	6.1	31.5

甲苯的硝化机理是 NO₂⁺ 对苯环的亲电取代,催化剂的酸性可促进 NO₂⁺ 的产生。杂多酸作为固体强酸催化剂,对甲苯的硝化反应具有很高的催化能力。它们的催化反应活性较高,NO₂ 转化活性达到了 18.8% 以上。磷钨酸的酸性强于磷钼酸,所以磷钨酸的甲苯硝化反应活性也比磷钼酸高,其活性与其酸性顺序相一致^[12]。在杂多酸催化的硝化产物中, p/o 比略高于混酸硝化体系,分别为 0.65 (磷钼酸) 和 0.70 (磷钨酸)。杂多酸的较强质子酸性对甲苯的对位选择性硝化的择形效应并不显著,其催化反应可能主要是在其外表面上进行的。

在几种沸石催化剂中,具有超笼 (ϕ 1.3 nm) 结构的 HY 沸石的催化活性较低,只有约 10.2%。可

能是其组成中硅铝比较低,酸性较弱,导致其酸催化活性较低。其硝化产物中的 p/o 值约为 0.63,与混酸硝化体系产物中的 p/o 值相近。表明在其较宽敞的超笼内的硝化反应类似于固体酸外表面上的反应,对硝化反应没有显著的择形性。HZSM-5 型沸石的催化活性比 HY 沸石的活性有所提高,达 16.1%;较高硅铝比使 HZSM-5 沸石的表面酸性增强,使其活性提高。而产物 p -MNT 含量比在混酸体系中明显提高,其 p/o 达 0.83。表明 ZSM-5 型沸石上相对狭窄的分子筛孔道 (最大 0.57 nm) 对扩散直径较大的邻位硝化产物有一定的限制,表现出了 ZSM-5 分子筛对不同产物的择形效应。

孔道尺寸介于其它两种分子筛的 H 沸石 (0.73 nm) 是三种沸石中催化性能最为突出的。它的催化活性是三者中最高的,达到 19.7%。特别值得注意的是,H 沸石上的催化反应表现出了最高的对位硝化选择性,MNT 异构体 p/o 比值达到约 0.90。在以硝酸酯或稀硝酸为硝化剂时,H 型沸石分子筛催化剂均表现出对甲苯对位选择硝化的最显著的择形效应^[9,13]。其优越的择形效应可能来源于其合适尺寸的孔道结构对 p -MNT 的最小的扩散阻力^[9]。也有研究表明,在 H 沸石孔内能够形成独有的硝化剂表面吸附物种,这种吸附物种与反应物的进一步反应受到空间位阻限制,使得对位硝化产物的选择性特别高^[14]。在以氮氧化物为硝化剂条件下,对各种卤代苯^[7,11]及邻二甲苯^[10]硝化反应中,沸石也表现出最高的对位硝化选择性。在本工作中,沸石催化剂上的最高选择硝化性能也是其特殊的孔道结构对其它产物的形成或它们的扩散运动限制的结果。Peng 等^[6]和 Smith^[11]报道的 HZSM-5 沸石催化甲苯硝化的活性和选择性最优的结果,可能与这些反应在不同条件下进行有关。在液相二氧化氮硝化甲苯的体系中,本工作首次报道沸石对 p -MNT 选择性优于其它沸石催化剂。

2.2 阳离子改性对催化性能的影响

表 2 是不同阳离子改性的沸石 MH 对甲苯硝化反应的催化性能。由表 2 可见,经不同阳离子改性处理后,沸石的催化性能变化并不很显著。FeH 和 MgH 的催化活性比 H 略有提高。在使用改性 ZSM-5 催化混酸硝化甲苯的体系中,阳离子可能改变对甲苯上甲基的吸附性能^[3],使铁和镁改性的沸石催化性能优于未改性沸石。ZnH 和 BH 的活性比 H 略有降低。硼改性沸石使沸石的弱酸性中

心强度提高,强酸中心强度减弱,酸量大大幅度下降^[15],导致其活性比其它催化剂低。总体上看,不同离子改性后沸石上的 *p*-MNT 选择性变化也不明显。这与在氯苯的液相二氧化氮硝化体系中,改性 H 沸石的硝化性能受改性阳离子影响的结果相类似^[11]。不同阳离子对沸石择形催化性能的差异不显著,说明沸石的高对位硝化选择性主要是源于沸石本身的孔道结构。

表 2 MH 的甲苯硝化催化性能

Table 2 Catalytic properties of MH for the nitration of toluene

催化剂	Z/ %	MNT 收率/ %	<i>p</i> / <i>o</i>	MNT 各组分摩尔分数 <i>x</i> / %		
				<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
H	19.7	88.8	0.90	41.9	5.7	37.9
FeH	22.1	87.8	0.91	41.0	5.8	37.1
MgH	21.2	88.7	0.89	41.9	5.7	37.1
ZnH	18.6	87.6	0.88	41.3	6.1	36.5
BH	17.9	87.7	0.91	41.2	5.6	37.3

2.3 不同 Na⁺ 交换度对催化性能的影响

图 1 是 NaH 的催化性能曲线。随着交换用 Na⁺ 浓度增加,催化活性呈下降趋势;同时,随着离子交换液中 Na⁺ 浓度的增高,催化剂对 *p*-MNT 的选择性也呈下降趋势。沸石表面上的质子酸起着与无机酸类似的作用。Na⁺ 交换 H 沸石上的质子酸位,降低沸石的酸性,导致其催化性能劣化。

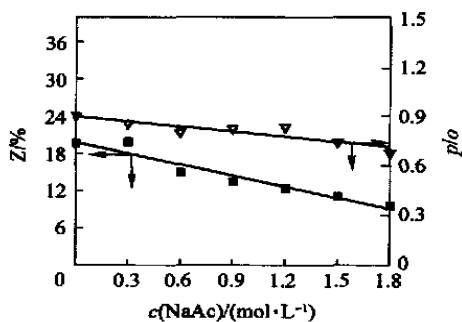


图 1 不同浓度 NaAc 交换的 NaH 的催化性能

Fig. 1 Catalytic properties of NaH treated using NaAc with different concentrations

2.4 脱铝和补铝处理对催化性能的影响

由图 2 可见,随着 HCl 浓度增大,盐酸脱铝处理后的 H 沸石催化活性略有提高。经 XRD 测试表明,沸石的相对结晶度随着处理用盐酸浓度的增高而下降。经 4.5 mol/L 盐酸处理后,其相对结晶度降至未处理前的 88%。结晶度的降低,使沸石产生更多的结构缺陷,使表面上的活性位更多,导致其

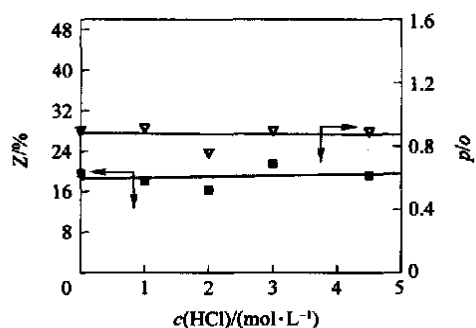


图 2 脱铝 H 沸石的催化性能随 HCl 浓度变化

Fig. 2 Catalytic properties of H dealuminated using HCl with different concentrations

催化活性有所提高。催化剂经过盐酸处理后对 *p*-MNT 的选择性基本不变。从脱铝处理后的沸石硅铝比测定结果看,即使使用 4.5 mol/L 的盐酸处理,沸石的硅铝比仅由处理前的 19.5 提高到 20.6。脱铝效果是不明显的,说明对其结构的影响不显著。因此对其催化性能的影响也是有限的。

用不同浓度的 NaAlO₂ 溶液处理后,沸石的硅铝比随着 NaAlO₂ 浓度增大而逐渐减小。经 0.09 mol/L 的 NaAlO₂ 溶液处理后,沸石的硅铝比由 19.5 减小到 16.1;浓度继续增大到 0.27 和 0.33 mol/L 时,硅铝比减小幅度降低,其硅铝比分别为 15.5 和 15.3。说明低浓度的 NaAlO₂ 溶液使 H 沸石发生了部分补铝。而当 NaAlO₂ 溶液浓度继续增大时,继续补铝比较困难。沸石铝化时,随着进入骨架的铝越多,铝继续进入沸石骨架的难度增大。

由图 3 可见,NaAlO₂ 补铝后的 H 沸石,随着

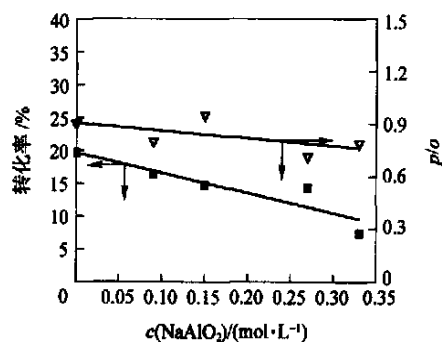


图 3 不同浓度 NaAlO₂ 溶液补铝处理 H 的催化性能

Fig. 3 Catalytic properties of H aluminated using NaAlO₂ with different concentrations

NaAlO₂ 浓度增大,活性逐渐下降,选择性变化不显著。补铝处理可以提高沸石的表面酸量,但是补铝处理往往导致酸强度的降低,影响其催化性能。

铝含量对沸石的甲苯硝化性能影响有不同的观

点。在硝酸酯硝化甲苯的催化体系中,部分与骨架相连的表面铝在反应过程中可以改变其配位状态^[14];它们能够和硝酸酯形成沸石所特有的表面吸附复合物,导致其独特的高对位选择性催化效应。这些铝对沸石的甲苯对位催化硝化性能起关键作用。然而其硅铝比似乎对选择性的影响并不关键^[8]。在稀硝酸的气相催化硝化甲苯的反应中,作为成型黏合剂的氧化铝存在可以提高催化活性^[9]。在 Y 沸石上的硝酸酯硝化甲苯反应中,较低的硅铝比降低了催化剂的酸强度,降低了其活性^[13]。在本研究中,脱铝和补铝处理导致的硅铝比变化较小,由此带来的催化性能的变化也是不显著的。

2.5 焙烧温度对催化性能的影响

由表 3 中看出,随着焙烧温度()由 450 升高到 500,沸石的催化活性和 *p*-MNT 的选择性均略有提高;当焙烧温度继续升高到 550 后,催化活性和选择性均有较大幅度的提高,MNT 异构体的 *p/o* 值由 0.90 提高到 1.13。沸石经 550 焙烧后的相对结晶度约为 95%。焙烧温度上升到 600 后,其相对结晶度降低比较显著,只有约 85%,导致沸石的活性和选择性大幅度下降。600 焙烧过后的沸石骨架结构部分坍塌;而且由于表面羟基的高温脱除,酸性减弱。H 沸石催化催化剂的最佳焙烧温度是 550。

表 3 不同温度焙烧 H 的催化性能

Table 3 Catalytic properties of H calcined at different temperatures

/	Z/ %	MNT 收率/ %	<i>p/o</i>	MNT 各组分摩尔分数 <i>x</i> / %		
				σ	<i>m</i> ⁻	<i>p</i> ⁻
450	15.4	89.0	0.90	41.7	6.4	37.7
500	16.8	88.7	0.90	41.5	6.0	37.5
550	20.0	90.5	1.13	38.3	6.2	43.4
600	13.3	91.7	0.71	38.0	7.0	44.9

2.6 反应条件的影响

表 4 为反应时间对沸石的催化性能的影响。由表 4 中看出,随着反应时间延长,沸石的活性和选择

表 4 不同反应时间对催化性能的影响

Table 4 Effect of reaction time on catalytic properties

<i>t</i> / h	Z/ %	MNT 收率/ %	<i>p/o</i>	MNT 各组分摩尔分数 <i>x</i> / %		
				σ	<i>m</i> ⁻	<i>p</i> ⁻
1.5	20.0	90.5	1.13	38.3	6.2	43.4
2.5	21.0	91.0	1.16	37.6	6.6	43.8
3.5	21.6	91.2	1.27	36.1	6.3	45.9

性均增大,副产物的含量也相应地降低。延长反应时间,有利于提高反应的活性和选择性。

由表 5 可见随着反应温度由 0 升高到 45,催化活性和选择性都显著升高。提高温度,可以使孔内的反应加快,提高了反应速率;同时也加大了不同扩散阻力的异构体的扩散速度的差别,因此使产物中 *p/o* 增大。但当温度由 45 提高到 80 时,产物中的苯基硝基甲烷含量显著提高,使硝基甲苯产物的收率显著降低。因此,反应温度不能太高。

表 5 反应温度对催化性能的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on catalytic properties

/	Z/ %	MNT 收率/ %	<i>p/o</i>	MNT 各组分摩尔分数 <i>x</i> / %		
				σ	<i>m</i> ⁻	<i>p</i> ⁻
0	11.1	86.1	0.73	44.6	5.04	32.5
45	20.0	90.5	1.13	38.3	6.2	43.4
80	26.9	82.9	1.17	33.3	8.1	38.9

表 6 为不同催化剂用量(*m*)对甲苯硝化催化性能的影响。由表 6 中看出,催化剂量越大,催化活性越高,选择性越高。催化剂使用量的增大,提高了活性中心的数量,使反应的活性提高;催化剂量的增加,也为反应提供了更多的孔内反应空间,使受限于沸石孔内进行的选择性对位硝化反应的比例增大,选择性相应地得到提高。

表 6 催化剂用量对催化性能的影响

Table 6 Effect of amount of catalyst on catalytic properties

<i>m</i> / g	Z/ %	MNT 收率/ %	<i>p/o</i>	MNT 各组分摩尔分数 <i>x</i> / %		
				σ	<i>m</i> ⁻	<i>p</i> ⁻
1.0	16.4	92.1	1.14	39.9	4.9	45.4
2.0	20.0	90.5	1.13	38.3	6.2	43.4
3.0	21.7	93.1	1.32	36.8	6.1	48.7

3 结论

1) 不同结构的沸石和杂多酸等固体强酸催化剂对液相二氧化氮选择性硝化甲苯的反应均具有较高的催化活性。沸石对甲苯对位催化硝化具有最高的选择性,此源于其独特的孔道结构。

2) 对沸石进行的 Fe³⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, B³⁺ 等阳离子交换和脱铝及补铝处理对其活性和选择性的影响不显著。Na⁺ 离子的交换使催化剂酸性下降,其活性和选择性随着交换度的增大而下降。

3) 沸石的最佳焙烧温度为 550。增加催化剂的使用量、延长反应时间均对提高催化活性和选

择性有促进作用。提高反应温度有利于提高催化活性和选择性;但温度过高使副产物增多,降低收率。

参 考 文 献

- [1] 奥尔布赖特 L·F, 汉森·C. 工业与实验室硝化[M]. 欧育湘, 育丛焯译. 北京: 化学工业出版社, 1984, 343
- [2] 孙 灵, 沈永嘉. 甲苯对位硝化的研究进展[J]. 染料化学, 1997, 34(3): 17 - 19
- [3] 蔡 春, 吕春绪. 分子筛的改性及在甲苯-段硝化中的应用[J]. 南京理工大学学报, 1995, 19(4): 321 - 324
- [4] 高 滋, 杨晓波, 高光晔. 固体酸催化剂上的甲苯硝化反应[J]. 催化学报, 1994, 15(6): 474 - 478
- [5] Kogelbauer A, Vassena D, Prins R, *et al.* Solid acids as substitutes for sulfuric acid in liquid phase nitration of toluene to nitrotoluene and dinitrotoluene [J]. Catalysis Today, 2000, 55: 151 - 160
- [6] Peng X, Suzuki H, Lu C. Zeolite-assisted nitration of neat toluene and chlorobenzene with a nitrogen dioxide/molecular oxygen system—Remarkable enhancement of para-selectivity [J]. Tetrahedron Letters, 2000, 42: 4357 - 4359
- [7] Smith K, Musson A, DeBoos G A. Superior methodology for the nitration of simple aromatic compounds[J]. Chem Commun, 1996, 469 - 470
- [8] Bernasconi S, Pringruber G D, Kogelbauer A, *et al.* Factors determining the suitability of zeolite BEA as para-selective nitration catalyst[J]. J Catal, 2003, 219: 231 - 241
- [9] Dagade S, Waghmode S B, Kadam V S, *et al.* Vapor phase nitration of toluene using dilute nitric acid and molecular modeling studies over beta zeolite[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 226: 49 - 61
- [10] Landau M V, Kogan S B, Tavor D, *et al.* Selectivity in heterogeneous catalytic processes[J]. Catal Today, 1997, 36: 49 - 510
- [11] Smith K, Almeer S, Black S J. Para-selective nitration of halogenbenzenes using a nitrogen dioxide-oxygen-zeolite system[J]. Chem Commun, 2000(17): 1571 - 1572
- [12] 陈景林, 林青松, 蒋 山, 等. 气相硝化制备硝基苯的研究[J]. 分子催化, 2001, 15(2): 119 - 123
- [13] Smith K, Musson A, DeBoos G A. A novel method for the nitration of simple aromatic compounds[J]. J Org Chem, 1998, 63: 8448 - 8454
- [14] Haouas M, Kogelbauer A, Prins R. The effect for flexible lattice aluminium in zeolite beta during the nitration of toluene with nitric acid and acetic anhydride [J]. Catal Lett, 2000, 70: 61 - 65
- [15] 王延吉, 唐 靖, 李赫喧. 硼改性对 H 沸石表面酸性及丙烯与异丙醇醚化反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 1995, 22(4): 384

Catalytic para-selective nitration of toluene with NO₂ over zeolite beta

Guo Can-xiong¹ Luo Chur-dan¹ Zhang Qiang²

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100084, China)

Abstract: A series of solid acid catalysts including zeolites and heteropolyacids were examined for the nitration of toluene with liquid nitrogen dioxide in the presence of oxygen. Zeolite beta was the most noticeable due to the highest catalytic selectivity for para-mononitrotoluene formation as well as a high catalytic activity for the toluene nitration. The cation exchanges with Fe³⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ and B³⁺, the dealumination or alumination treatment of the zeolite beta had little effect on its catalytic performance. Both of the catalytic activity and the selectivity were decreased with the increase in the Na⁺ exchange degree on the zeolite. Calcination of the catalyst at 550 was favorable for the best catalytic performance to the para-selective nitration of toluene. Increases in the amount of the catalyst and the duration of the reaction were of benefit to increases in both the catalytic activity for nitration and the selectivity of *p*-MNT. At a moderately high reaction temperature, the reaction gave a result with a high conversion of NO₂, a reasonable yield of nitration products and a high para-selectivity.

Key words: zeolite beta; catalyst; nitration; toluene; nitrogen dioxide

(责任编辑 曾宪玉)