

文章编号: 1006-9941(2007)01-0056-04

HZSM-5 催化下 N_2O_5 对氯苯的选择性硝化研究

钱 华, 叶志文, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 工业传统混酸硝化法严重腐蚀设备和污染环境, 同时对硝基氯苯选择性较低, 针对这个问题, 研究了在 HZSM-5 分子筛催化下, 五氧化二氮对氯苯的硝化反应。由于 HZSM-5 优异的择形性, 对硝基氯苯在硝化产物中的比例从原先的 42% 提高到 81%。实验考察了反应温度、反应时间、催化剂用量及 Si/Al 等因素对反应结果的影响。研究表明, 在温度为 50 °C, 时间为 1 h, 5 g Si/Al 质量比为 260 的催化剂 HZSM-5 作用下, 反应条件最佳, 此时氯苯硝化反应得率达到 50%, 对位选择性为 85%。

关键词: 应用化学; 五氧化二氮; 氯苯; 硝化; 清洁

中图分类号: TQ560; O625.2; TJ55

文献标识码: A

1 引 言

对硝基氯苯是工业基础有机原料, 广泛应用于染料、颜料、医药、农药、橡胶助剂、工程塑料等领域, 其衍生物三硝基氯苯(苦基氯)和三硝基三代氯苯均是重要的高能量密度材料^[1-3]。目前, 对硝基氯苯的工业制法是使用硝硫混酸硝化氯苯, 该工艺无区域选择性, 原子经济性不高, 在生产过程中会产生大量的废酸及有机酸性废水, 导致严重的环境污染; 混酸的强腐蚀性还会严重损坏设备; 反应过程中发生的多硝化、氧化等副反应也会产生严重的安全隐患。

绿色硝化, 是以提高反应转化率和选择性, 从源头上减少有毒有害副产物的产生, 以达到清洁生产的目的。当前国内外研究开发的各种清洁硝化反应, 都从根本上杜绝了酸的使用, 彻底消除了废酸污染。其中最具代表性的新型硝化技术是采用 N_2O_5 作硝化剂的新工艺^[4]。 N_2O_5 作硝化剂与工业上最常用的硝硫混酸等硝化剂相比具有如下优点^[5]: ① 温度易控制, 反应基本不放热; ② 无需废酸处理; ③ 产物分离简单, 通常蒸出溶剂即可; ④ 对多官能团反应物, 硝化选择性高; ⑤ 不会发生氧化等副反应。

此外, 当用 N_2O_5 /硝酸硝化时, 硝化无选择性; 而当用 N_2O_5 /有机溶剂(尤其是氯代烃)硝化时, 反应选择性极强。因此, N_2O_5 /硝酸体系和 N_2O_5 /有机溶剂体系是两种互补的硝化体系, N_2O_5 这种独特的性质使它在硝

化反应中有广泛的应用前景。本文主要研究在催化剂 HZSM-5 下, N_2O_5/CH_2Cl_2 对氯苯的选择性硝化反应。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

试剂: 无水二氯甲烷或芳烃(将一定量的氯化钙放入其中, 利用硅烷化的导管蒸馏得到无水试剂), HZSM-5 为工业级, P_2O_5 、 HNO_3 均为化学纯试剂。

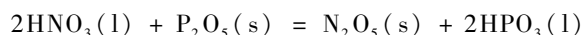
仪器: 采用 Agilent 6820 型气相色谱仪分析甲苯硝化产物组成。色谱柱为 SE-30, 规格为 0.2 mm × 30 m, 氢气火焰检测器检测, 硝基苯为内标。

2.2 HZSM-5 分子筛的制备

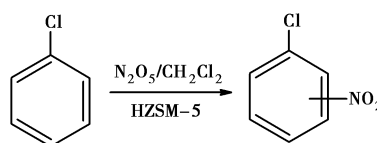
以无机铵为模板剂, 经水热晶化法制得 NaZSM-5 分子筛原粉, 经硝酸铵交换后, 在 700 °C 灼烧 5 h, 制得 HZSM-5^[6]。

2.3 N_2O_5 的制备

把过量的 P_2O_5 小心地加到在冰盐冷却下的 100% 浓硝酸中, 随后在臭氧化的氧气流中缓慢地蒸馏出反应瓶中的混合物。产品为白色 N_2O_5 固体, 需低温保存^[7]。该法发生的化学反应为:



2.4 氯苯的硝化反应



取 6.5 g 新制备的 N_2O_5 溶于 30 mL CH_2Cl_2 中, 配成 30 mL 浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 N_2O_5/CH_2Cl_2 溶液。在一定

收稿日期: 2006-04-24; 修回日期: 2006-06-16

基金项目: 兵器科技预先研究项目(zj020103-1)

作者简介: 钱华(1981-), 男, 博士研究生, 从事含能材料的制备及应用研究。

温度和催化剂下滴加 15 mL 氯苯, 加完后在相同温度下搅拌反应。反应完成后水洗分液, 减压蒸馏有机层, 回收溶剂及未反应的原料, 产物用气相色谱分析组成。

2.5 HZSM-5 分子筛的催化机理

利用 Gaussian98, 在 6-31Gbasis set level 下, 我们优化了甲苯及其异构体的几何构型^[8]。在试剂的择形性方面, 只有合适尺寸的反应试剂才能进入催化剂孔道。HZSM-5 孔道直径在 0.51 ~ 0.56 nm 之间, 而经分子轨道计算^[8], 氯苯的圆柱形底面直径为 0.52 nm, 与 HZSM-5 孔道的直径相当, 因此氯苯只能“直”着进入孔道(见图 1)。

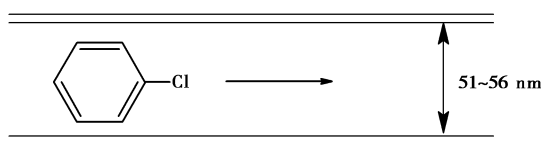


图 1 氯苯分子进入 HZSM-5 孔道示意图

Fig. 1 Chlorobenzene molecule entering HZSM-5 channel

在 CH_2Cl_2 中, N_2O_5 存在如下反应平衡: $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^-$ 。 NO_2^+ 是硝化反应进攻试剂, 并与底物形成中间体 σ 络合物^[9], 最后生成硝化产物。对硝基氯苯的圆柱形底面直径为 0.52 nm, 易从孔道中扩散出来(见图 2); 而邻、间位硝基氯苯的圆柱形底面直径均在 0.67 nm 以上, 很难在孔道中自由运动。因此, 根据孔道的择形性, 反应主要生成对硝基氯苯^[10]。

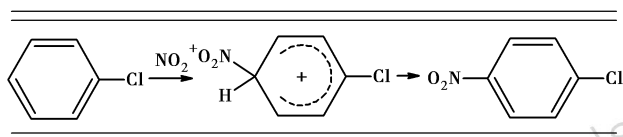


图 2 HZSM-5 孔道内对硝基氯苯的生成及扩散

Fig. 2 Formation of *p*-nitrochlorobenzene inside HZSM-5 and diffusion of the product

3 结果与讨论

3.1 反应时间对结果的影响

氯苯硝化的条件为: 反应温度 50 °C, HZSM-5 催化剂用量为 5 g, Si/Al(质量比, 以下同) = 260, 改变反应时间, 其对硝化结果的影响见表 1。

从表 1 看出, 随着反应时间的增加, 硝化收率逐渐增加, 但增幅不大, 说明在该条件下, 氯苯的硝化反应是瞬时反应, 同时, 随着时间的增加, 对硝基氯苯异构化为邻硝基氯苯, 对邻比降低。因此, 实验选择 1 h 为

最佳反应时间。

表 1 反应时间对硝化结果的影响¹⁾

Table 1 Effect of reaction time on nitration

<i>t</i> /h	yield of nitration/%	<i>o</i> -MNT /%	<i>m</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	P/O ²⁾
0.5	42	14.1	0.2	85.7	6.1
1	50	14.6	0.1	85.3	5.9
2	51	15.2	0.1	84.7	5.6
5	54	15.4	0.1	84.5	5.5

Note: 1) Yield of nitration is based on N_2O_5 (mol/mol);

2) Ratio of *p*-MNT and *o*-MNT.

3.2 反应温度对结果的影响

反应时间为 1 h, HZSM-5 催化剂用量为 5 g, Si/Al = 260, 改变反应温度对硝化结果的影响见表 2。

从表 2 可知, 反应温度增加, 硝化收率增加, 但对位选择性降低。随着温度的增加, 反应物的初始能量增加, 分子易于碰撞和解离, 有利于反应向正向进行, 从而使收率增加; 但高温亦有利于氯苯在 HZSM-5 上的脱附和对硝基氯苯异构化, 导致对位选择性降低。因此, 实验温度以 50 °C 为佳。

表 2 反应温度对硝化结果的影响

Table 2 Effect of reaction temperatures on nitration

<i>T</i> /°C	yield of nitration/%	<i>o</i> -MNT /%	<i>m</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	P/O
0	22	12.7	0.0	87.3	6.9
30	34	13.8	0.1	86.1	6.2
50	50	14.6	0.1	85.3	5.9
70	55	17.0	0.1	82.0	4.8

3.3 催化剂用量对结果的影响

反应温度 50 °C, 反应时间为 1 h, Si/Al = 260, 改变催化剂用量, 其对硝化结果的影响见表 3。

表 3 催化剂用量对硝化结果的影响

Table 3 Effect of catalyst amount on nitration

catalyst amount	yield of nitration/%	<i>o</i> -MNT /%	<i>m</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	P/O
0	22	40.6	1.0	58.4	1.4
1	35	27.5	0.6	71.9	2.7
2	42	20.8	0.4	78.8	3.8
3	47	16.8	0.2	83.0	5.0
5	50	14.6	0.1	85.3	5.9
8	52	14.0	0.1	85.9	6.1

从表 3 可看出, 未加催化剂时, 硝基氯苯的对邻比为 1.4, 反应没有选择性; 随着催化剂用量的增加, 对邻比逐渐增大到 6.1, 且产率也随之增加, 但增加幅度

逐渐降低。为节省催化剂用量,实验选择催化剂的最佳用量为 5 g。

3.4 催化剂 Si/Al 对结果的影响

反应温度 50 °C,反应时间为 1 h, HZSM-5 催化剂用量为 5 g, 改变催化剂的 Si/Al, 其对硝化结果的影响见表 4。

表 4 催化剂 Si/Al 对硝化结果的影响
Table 4 Effect of Si/Al ratio on nitration

Si/Al	yield of nitration/%	<i>o</i> -MNT /%	<i>m</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	P/O
30	57	16.0	0.1	83.9	5.3
120	53	15.4	0.1	84.5	5.5
260	50	14.6	0.1	85.3	5.9

随着 Si/Al 的增加,硝化收率降低,邻对比增加。这是因为连接硅铝原子之间的氧原子是 HZSM-5 分子筛的催化活性中心(见图 3),因而 Al 的含量与 HZSM-5 催化剂活性中心的数目有关^[11]。高的 Si/Al (Al 含量低)导致催化剂中可形成 NO²⁺ 的活性中心数目减少^[10],从而硝化产率降低;同时,催化剂孔道内相对数目较多的活性中心导致高的对位选择性。

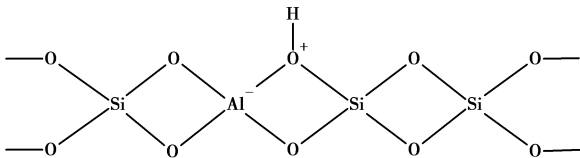


图 3 HZSM-5 分子筛中的 Bronstead 酸位
Fig. 3 Bronstead acid site in HZSM-5

3.5 催化剂回收次数的影响

反应温度 50 °C,反应时间为 1 h, HZSM-5 催化剂用量为 5 g, Si/Al = 260, 利用回收的催化剂与新催化剂作对比,考察催化剂回收次数对硝化性能的影响。

表 5 催化剂回收次数对硝化结果的影响

Table 5 Effect of reusing of catalyst on nitration

reusing of catalyst	yield of nitration/%	<i>o</i> -MNT /%	<i>m</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	P/O
1	50	14.6	0.1	85.3	5.9
2	49	15.0	0.1	85.0	5.7
5	45	16.3	0.1	83.5	5.1
8	38	19.7	0.2	80.1	4.1

由表 5 中结论可知,经过 8 次循环使用,催化剂还能保持相当高的活性。收率和对位选择性随着使用次数的增加而均略有降低。这是因为随着反应次数的增

加, HZSM-5 催化剂的表面 Bronstead 酸量减少,而 HZSM-5 沸石的催化活性的化学因素恰好体现在表面酸性上,因此硝化收率降低;同时, HZSM-5 催化剂孔道内的残留反应物未能完全除去,导致孔道堵塞,反应在表面进行,孔道未起到择形的作用,对位选择性下降。因此,以催化剂循环使用 5 次为佳。

4 结论

实验表明,作为一种新型的硝化体系, N₂O₅/CH₂Cl₂ 可用来硝解氯苯生成对硝基氯苯。该反应条件温和,产物分离简单,无氧化副产物,对位选择性好。在温度为 50 °C,时间为 1 h, 5 g Si/Al 为 260 的催化剂 HZSM-5 作用下,反应条件最佳,此时氯苯硝化反应得率达到 50%,对位选择性为 85.5%。

参考文献:

- [1] 陈天云,吕春绪. 2,4,6-三硝基氯苯的合成研究[J]. 火炸药学报,1997,20(2): 12-13.
CHEN Tian-yun, LÜ Chun-xu. Synthesis of 2,4,6-trinitro-chlorobenzene[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1997,20(2): 12-13.
- [2] 苗艳玲,张同来,乔小晶,等. 2,4,6-三硝基氯苯的表征及晶体结构[J]. 火炸药学报,2003,26(4): 37-40.
MIAO Yan-ling, ZHANG Tong-lai, QIAO Xiao-jing. Token and crystal configuration of 2,4,6-trinitro-chlorobenzene[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003,26(4): 37-40.
- [3] 范铮,单尚. 2,4,6-三硝基苯肼的合成[J]. 应用化工,2006,35(2): 104-105.
FAN Zheng, SHAN Shang. Synthesis of 2,4,6-trinitrophenylhydrazine[J]. *Applied Chemical Industry*, 2006,35(2): 104-105.
- [4] Millar R W, Colclo M E, Desai H. Novel Syntheses of Energetic Materials Using Dinitrogen Pentoxide[M]. U K: British Crown, 1996: 4-8.
- [5] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today CL-20[J]. *J Hazardous Materials*, 2005,124(2): 153-164.
- [6] Forbes N R, Rees L C. The synthesis of ZSM-5 and Theta-1 in the presence of diethanolamine: Theoretical modeling of ZSM-5[J]. *Zeolites*, 1995,15(5): 452-459.
- [7] 何泽人. 无机制备化学手册(上册)[M]. 北京: 燃料化学工业出版社,1972.
- [8] 陈丽涛. 芳烃亲电取代硝化机理的理论研究[D]. 南京: 南京理工大学,2004.
CHEN Li-tao. The nitration mechanism of aromatic electrophilic substitution[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2004.
- [9] 牟天成,邹立壮. 苯硝化反应中电子转移反应重组能的计算[J]. 化学物理学报, 2002,15(5): 363-366.
MU Tian-cheng, ZOU Li-zhuang. Calculation reorganize energy of

electron transfer reaction in benzene nitride [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2002, 15(5): 363 - 366.

[10] Thomas J K, Keerthi J. Application of HZSM-5 Zeolite for regioselective

mononitration of toluene[J]. *J Org Chem*, 1994, 59: 4939 - 4942.

[11] Tanabe K, Misono M, Ono Y, et al. New solid acids and bases; Their catalytic properties[J]. *J Org Chem*, 2000, 65(12): 2134 - 2136.

Investigation on HZSM-5 Assisted Selective Nitration of Chlorobenzene with N_2O_5

QIAN Hua, YE Zhi-wen, LÜ Chun-xu

(School of Chemical and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: *p*-Mononitrochlorobenzene is an important raw materials for synthesizing high energy materials. Its industrial production involving the concentrated mineral acids as the catalysts is one of the most environmentally harmful processes. Huge amounts of wastes along with a large amount of undesired *o*-mononitrochlorobenzene due to the nonselective nitration of chlorobenzene. Nitration of chlorobenzene by N_2O_5 was investigated with solid acid catalyst HZSM-5. For the excellent selectivity of HZSM-5, the ratio of *p*-mononitrochlorobenzene increased from 42% to 81%. Effects of reaction temperature, reaction time, amount of catalyst and the ratio of Si/Al on the nitration were investigated. When $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$ and 5 g catalyst (Si/Al = 260), the reaction condition is optimum, the yield of nitration of chlorobenzene was 50% and para-selectivity was 85.5%.

Key words: applied chemistry; dinitrogen pentoxide; chlorobenzene; nitration; clean

(上接 52 页)

Characteristic of Prilled Ammonium Dinitramide Photolyzed with Sunlight

XU Hui-xiang¹, CHEN Zhi-qun¹, ZHAO Feng-qi¹, KANG Jian-cheng²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Military Office of PLA Stationed at Shaanxi Region, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The experiment of photolyzing prilled ADN with sunlight on solid phase were carried out to investigate the effect of photolysis on the purity, sensitivity and the apparent storage life of ammonium dinitramide. The process of photolyzing ADN was measured by IR analysis, the purity and apparent storage life of photolyzed ADN were tested by the liquid chromatogram. The result indicates that the product of photolysis is ammonium nitrate, and the apparent storage life of ADN photolyzed with sunlight are 756.2 days. The appearance of photolyzed ADN is analyzed by SEM. The friction and impact sensitivities of ADN all reduce, which were tested according to military standard of China. So the purity of ADN reduces after photolyzing, but the decomposition of ADN is restrained because ADN grain is coated by the crystal of sphericized AN formed from the photolyzing.

Key words: applied chemistry; prilled ammonium dinitramide; photolyzing; the apparent deposited life



2007 年《推进剂研究论文专辑》征稿启事

推进剂是战术导弹、战略火箭和航天飞行的动力能源,是军用含能材料研究中最活跃的部分,科技水平发展最快的一个学科,受到含能材料工作者密切地关注。为使有关研究成果得到更好的交流,促进推进剂技术的发展,本刊将于 2007 年第 4 期组织出版《推进剂研究论文专辑》。

专辑内容包括:固体(液体)推进剂的配方、性能、工艺技术、安全特性等理论研究、实验设计,新材料在推进剂中的应用、推进剂的发展前景与发展方向。本专辑特别欢迎与高能含硼富燃料推进剂、高能量密度物质(HEDM,如 GAP、CL-20)推进剂、无毒或低毒绿色推进剂、金属化胶体推进剂、高密度碳氢燃料、吸热型碳氢燃料等有关内容的学术论文。

请各位作者积极撰稿,来稿请注明“推进剂研究论文专辑”。