

文章编号: 1006-9941(2004)02-0110-03

钼磷酸催化下甲苯的选择性硝化

程广斌¹, 侍春明², 彭新华¹, 吕春绪¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 南京化工厂, 江苏 南京 210038)

摘要: 制备了钼磷酸催化剂, 研究了在不同焙烧温度及溶剂存在下, 对甲苯一硝化产物中的对位选择性。结果发现以浓硝酸为硝化剂时, 无 CCl_4 溶剂存在下, 经 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h 焙烧后的钼磷酸催化剂表现出良好的对位选择性, 邻/对硝基甲苯异构体之比为 1.33 , 硝化产物得率为 86.5% 。

关键词: 物理化学; 钼磷酸; 甲苯; 选择性硝化; 催化剂

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

1 引言

甲苯的硝化在炸药合成领域有着极其广泛的应用, 但目前一硝基甲苯的工业制备方法主要为硝硫混酸硝化, 该工艺虽然稳定、硝化产物得率高, 但同时存在着严重不足, 主要表现在: 硝化产物几乎无选择性, 生成的邻/对硝基甲苯的比值接近 $2:1$, 同时产生大量的废酸、废水, 造成环境污染。开发新的硝化路径, 以提高硝化产物的对位选择性, 实现甲苯的清洁硝化将是硝化反应发展的必然趋势^[1~3]。自 1826 年, Berzerius^[4] 成功地合成了第一个杂多酸——12-钼磷酸铵 $(\text{NH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 以后, 杂多酸的研究一直受到重视。在国内, 从 80 年代初开始, 杂多酸催化的基础和应用研究活跃起来。对酯化、烷基化、酯交换及烯炔氧化等类型反应进行了系列研究, 积累了大量的数据资料^[5]。

杂多酸组成简单、结构确定、组分易调, 同时具有酸性和氧化性, 并可以通过改变组成元素以调控其酸性; 可在分子水平上理解杂多阴离子的结构, 由此可知它们可能是复合氧化物催化剂的簇合物结构; 表现出的准液相行为赋予了杂多酸独特的催化行为。杂多酸在催化性能上的这些特点是其他金属氧化物催化剂所没有的, 因而杂多酸逐渐成为催化剂研究的一个热点。

本文对钼磷酸催化下甲苯的硝化进行了探讨, 表明具有较强的对位选择性。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

GC1102 型气相色谱仪 (上海分析仪器厂), OV-101 弹性石英毛细管柱, FID 检测器, 测试温度为: INJ (进样温度) $230\text{ }^\circ\text{C}$, COL (柱温度) $120\text{ }^\circ\text{C}$, DET (检测器温度) $210\text{ }^\circ\text{C}$ 。

硝基苯为分析纯, 其它试剂均为化学纯。

2.2 钼磷酸催化剂的制备

采用经典酸化与乙醚萃取相结合的方法, 制备了 Keggin 型杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 按 P/Mo 物质的量之比为 $1/12$ 称取一定量 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分别溶于蒸馏水中制成溶液, 于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中搅拌混合后, 在搅拌的条件下向混合液中缓慢加入一定量 36.5% 的浓 HCl, 冷却至室温下过夜; 将酸化后的混合液过滤除去不溶物, 再加入乙醚, 充分摇动后静置, 混合液分为三层: 上层是含有少量杂多酸的乙醚层, 中间层是水层, 下层为 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与乙醚形成的黄色透明油状物层, 分离出底层油状物, 用空气吹除去乙醚, 得到黄色 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 固体。

2.3 实验方法

在反应瓶中置入 15 mL CCl_4 , 一定量已制备的催化剂, 6.0 mL 乙酸酐和 5.0 mL 甲苯, 水浴条件下滴加质量浓度为 1.4 g/mL 的浓硝酸 5.0 mL , 滴加完毕后, 升至一定温度, 磁力搅拌反应 30 min , 反应结束后, 过滤分出有机相, 相继用 $w(\text{NaHCO}_3) = 5\%$ 的水溶液和

收稿日期: 2003-05-30; 修回日期: 2003-09-19

基金项目: 南京理工大学科研发展基金资助 (AB96010)

作者简介: 程广斌 (1967 -), 男, 博士, 南京理工大学讲师, 主要从事硝化产品的绿色合成化学和工艺学的研究。

水洗至近中性,以硝基苯作为内标物进行气相色谱分析。

3 结果与讨论

3.1 焙烧温度对硝化反应的影响

取分别在 150 °C, 200 °C, 250 °C, 350 °C, 400 °C 和 450 °C 下焙烧 1.5 h 制得的钼磷酸催化剂各 1.0 g, 反应温度控制在 40 °C, 按照上述实验方法进行甲苯硝化反应。结果见表 1。

表 1 CCl₄ 作溶剂时催化剂焙烧温度对硝化反应的影响
Table 1 Effect of catalyst calcination temperature on nitration of toluene with CCl₄ solvent

calcination temperature/°C	nitrotoluene isomer/%			ortho/para	yields of nitro products/%
	ortho	meta	para		
150	56.3	1.1	42.6	1.32	67.1
200	52.4	1.7	45.9	1.14	76.3
250	53.8	1.8	44.4	1.21	69.0
350	56.2	2.2	41.6	1.34	43.7
400	53.7	1.9	44.4	1.21	51.5
450	56.4	5.3	38.3	1.47	44.5

表 1 表明:在 150 °C, 200 °C 和 250 °C 下焙烧的催化剂对甲苯硝化反应具有较好的选择性和产物得率, 而 200 °C 下焙烧的钼磷酸的催化活性最好, 邻对硝基甲苯异构体比为 1.14, 产物得率达 76.3%。在 300 °C 以上焙烧的催化剂的催化活性明显下降, 但硝化反应产物异构体的比并未发生明显变化, 可能是由于钼磷酸热稳定性不好, 在 300 °C 左右已有部分分解的缘故。

3.2 溶剂 CCl₄ 对硝化反应的影响

分别取在 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C 和 450 °C 下焙烧的钼磷酸各 1.0 g, 没有 CCl₄ 存在的条件下, 将反应温度控制在 40 °C, 按照上述实验方法进行甲苯硝化反应, 结果见表 2。

表 2 无溶剂存在下甲苯的催化硝化

Table 2 Catalytic nitration of toluene without the addition of CCl₄

calcination temperature/°C	nitrotoluene isomer/%			ortho/para	yields of nitro products/%
	ortho	meta	para		
150	54.1	0.9	45.0	1.20	76.9
200	56.1	1.7	42.2	1.33	86.5
250	54.1	1.8	44.1	1.23	86.3
300	53.9	1.7	44.4	1.21	76.4
350	56.5	1.2	42.3	1.34	50.5
400	55.1	2.6	42.3	1.30	54.2
450	54.9	3.4	41.7	1.32	50.5

表 2 表明, CCl₄ 的存在对反应的影响较大, 没有 CCl₄ 溶剂存在的条件下, 各个温度焙烧的催化剂进行硝化反应的产物得率比 CCl₄ 溶剂存在时的产物得率增大。但硝化产物的选择性并无显著变化, 200 °C 和 250 °C 下催化剂的硝化产率分别为 86.5% 和 86.3%, 较 CCl₄ 存在下的 76.3%, 69.0% 好; 且在 300 °C 前催化剂都表现出较高的催化活性。

3.3 催化剂存在形式对硝化反应的影响

分别取在 150 °C, 250 °C, 400 °C 和 450 °C 下焙烧的钼磷酸各 1.0 g, 配成 50% 的水溶液, 在无 CCl₄ 存在的条件下, 将反应温度控制在 40 °C, 按照上述实验方法进行甲苯硝化反应。结果见表 3。

表 3 50% 钼磷酸水溶液催化下甲苯的硝化
Table 3 Catalytic nitration of toluene with 50% phosphomolybdic acid as catalyst

calcination temperature/°C	nitrotoluene isomer/%			ortho/para	yields of nitro products/%
	ortho	meta	para		
150	54.1	1.3	44.6	1.21	46.1
250	61.3	2.9	35.8	1.71	41.4
350	58.2	1.5	40.3	1.54	40.3
450	59.5	2.0	38.5	1.45	40.8

结果证实:钼磷酸不论处于固态还是液态, 对甲苯硝化反应均具有催化活性, 但 50% 钼磷酸水溶液的催化活性较钼磷酸固体直接催化的催化活性要低得多。

4 结论

钼磷酸催化剂应用于甲苯的一硝化反应, 取得了满意的产物得率和对位选择性, 催化剂制备和分离容易, 反应过程中避免了硫酸的使用而适宜环保要求, 是一种较为理想的甲苯选择性硝化的新方法。

参考文献:

- [1] Smith K, Musson A, Deboos G A. A novel method for nitration of simple aromatic compounds [J]. *J. Org. Chem.*, 1998, 63:8448 - 8454.
- [2] Diego Vassena, Andreas Kogelbauer, Roel Prins. Potential routes for the nitration of toluene and nitrotoluene with solid acids [J]. *Catal. Today*, 2000, 60:275 - 287.
- [3] Mohammed Haouas, Andreas Kogelbauer, Roel Prins. The effect of flexible lattice aluminium in zeolite beta during the nitration of toluene with nitric acid and acetic anhydride [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 72:61 - 65.
- [4] Berzelius J. The preparation of the phosphomolybdate ion [PMo₁₂O₄₀]³⁻ [J]. *Pogg. Ann.*, 1826, 6:369 - 371.

[5] 王恩波,胡长文,许林著. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社. 1998. 184 - 195.
WAN En-bo, HU Chang-wen, XU Lin, Auths. Introduction

of heteropolyacidic chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 184 - 195.

Selective Nitration of Toluene with Nitric Acid in the Presence of Phosphomolybdic Acid Catalysts

CHENG Guang-bin¹, SHI Chun-ming², PENG Xin-hua¹, Lü Chun-xu¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Nanjing Chemical Plant, Nanjing 210038, China)

Abstract: Phosphomolybdic acid catalyst was prepared. Regioselectivities of nitration of toluene with nitric acid in the presence of phosphomolybdic acid catalyst prepared under different calcination temperatures were investigated. It was found that nitration of toluene without CCl_4 in the presence of a catalyst calcinated at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 1.5 h gave a yield of 86.5% of mononitrotoluene with high para-selectivity, the ortho-para-isomer ratio being 1.33.

Key words: physical chemistry; phosphomolybdic acid; toluene; selective nitration; catalyst



第八届全国爆炸与安全技术学术研讨会

主办单位与会议主题

由中国兵工学会爆炸与安全技术专业委员会、南京理工大学、爆炸灾害预防与控制国家重点实验室(北京理工大学)主办,南京理工大学承办的"第八届全国爆炸与安全技术学术研讨会"将于2004年9月中旬或10月中旬在南京理工大学召开。

征文内容

- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1. 爆炸、爆燃及燃烧理论 | 8. 爆炸危险源辨识、预警、评价及控制 |
| 2. 爆炸作用与爆炸效应 | 9. 安全防护理论与技术 |
| 3. 气相、粉尘及云雾爆轰机理和工业爆炸灾害 | 10. 火炸药及火工品安全性能及钝感技术 |
| 4. 武器安全设计理论与技术 | 11. 火炸药及火工品企业安全技术改造中的有关技术 |
| 5. 武器安全寿命过程安全性评价方法与技术 | 12. 重大燃烧爆炸事故的案例分析 |
| 6. 对抗条件下提高武器生存能力和理论与技术 | 13. 安全评价与安全管理 |
| 7. 防爆、隔爆、抑爆理论及技术 | 14. 与爆炸及安全相关的理论与技术 |

联系人及联系电话

南京理工大学

胡毅亭、陈网桦(025)4315526 或 4314938

e-mail: chenwh@mail.njust.edu.cn

龚锦梅(025)4315479, (025)4315518(传真)

e-mail: gongjm@mail.njust.edu.cn

通讯地址:南京市孝陵卫200号南京理工大学化工学院

邮编:210094

中国兵工学会爆炸与安全技术专业委员会

陈鹏万(010)68912858, (010)68461701(传真)

e-mail: pwchen@bit.edu.cn

通讯地址:北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验

邮编:100081