

文章编号: 1006-9941(2008)03-0333-04

介孔分子筛负载 SO_3H 基区域选择性催化硝化邻二甲苯

奚立民

(台州职业技术学院 生物与化学工程系, 浙江 台州 318000)

摘要: 采用直接合成法制备出由 MCM-41 介孔分子筛负载 SO_3H 的催化剂, 探讨了催化剂表面的酸中心组成, 并考察了不同工艺条件下邻二甲苯区域选择性硝化的催化性能。用硫酸钡重量法、透射电镜(TEM)和 N_2 吸附-脱附表征了 MCM-41- SO_3H 的结构。结果表明, MCM-41- SO_3H 保持了 MCM-41 的介孔结构, BET 表面积高达 $560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表面含有质子酸中心; 得到最宜的工艺条件: 催化剂焙烧温度 $290 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应温度 $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{邻二甲苯}}/m_{\text{催化剂}} = 27$, $n_{\text{硝酸}}/n_{\text{邻二甲苯}} = 2.5$, 反应时间 3 h, 邻二甲苯转化率为 92.4%, 3,4-二甲基硝基苯的含量达到 83.3%。

关键词: 物理化学; MCM-41 分子筛; 磺酸; 3,4-二甲基硝基苯; 区域选择性催化; 硝化

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

1 引言

3,4-二甲基硝基苯是高能材料、维生素 B_2 、除草剂二甲戊乐灵和高档有机染料的重要中间体^[1]。目前工业制备多数采用硝磺混酸硝化邻二甲苯的方法, 但是该法活性低、选择性差, 3,4-二甲基硝基苯只占总硝化产物的 40%~45%, 其余主要为 2,3-二甲基硝基苯, 而且会产生较多废酸和废水, 污染严重, 也容易生成副产物硝基酚, 有爆炸危险^[2]。近年来, 催化活性和选择性较高, 并且再生后能重复使用的绿色芳烃选择性硝化催化剂不断开发^[3-5]。

负载于具有规整介孔结构分子筛上的固体酸催化剂可以很好地调节其酸性和孔径范围, 增加其比表面积和热稳定性, 提高催化活性^[6-7]。目前, 表面含磺酸基的介孔分子筛对酯化反应已有报道^[8-9], 但是用于硝化催化的研究较少。本实验采用直接合成法制备了负载磺酸基的介孔分子筛, 由于在介孔分子筛表面引进大量磺酸基, 因此, 自制的催化剂具有固体超强酸性, 作为邻二甲苯的区域选择性硝化反应的催化剂, 与传统的混酸硝化工艺相比, 显示出较高的催化活性和选择性, 又可有效地消除污染。

2 实验部分

2.1 催化剂的合成

MCM-41- SO_3H 的合成参照文献[10], 以十六烷基三甲基铵(C_{16}TMA)和十二烷基三甲基铵(C_{12}TMA)为模板剂, 正硅酸甲酯(TMOS)为主要硅源, 3-硫醇丙基-

三甲基氧硅(MPTS)和甲基-三甲基氧硅(MTMS)为部分硅源。按比例混合以上模板剂和硅源, 倒入装有甲醇和去离子水的聚丙烯烧杯中, 氢氧化四甲基铵(TMAOH)溶液也加入其中。得到的胶体在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 16 h, 蒸去所有甲醇, 然后倒入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 于 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 下不搅拌加热 48 h。再经抽滤、洗涤, 烘干后, 置于马福炉中在 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 下活化 5 h, 即得所需的 MCM-41- SO_3H 催化剂。

2.2 催化剂的表征

在 TEM-2000EX 透射电镜下 MCM-41- SO_3H 的显微照片见图 1。MCM-41- SO_3H 于 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空活化 5 h, 然后在液氮温度下用 ST-03 比表面仪测得 N_2 吸附平衡等温线(见图 2)。图 3 是根据吸附平衡等温线, 利用密度函数理论(DFT)得出的孔径分布图。

2.3 催化剂中硫含量与酸强度的测定

采用硫酸钡重量法测定硫含量, 即 $m_{\text{ZnO}}/m_{\text{无水Na}_2\text{CO}_3}$ 为 4/1 的混合熔剂熔融固体酸, 经水浸取后以沉淀法测定硫含量(以 SO_3 的质量分数计); 采用指示剂蒸汽法^[11]来测定酸强度。

如果将测得的硫含量换算成催化剂样品的酸中心数(以 SO_3 的 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 计)^[12], 则在不同焙烧温度下, MCM-41- SO_3H 的酸中心数和酸强度均可测得。

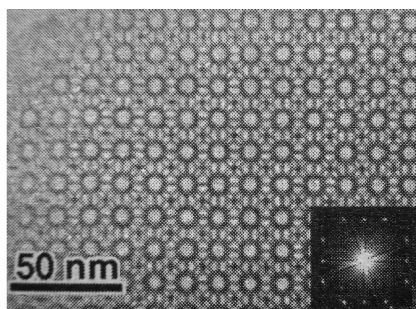
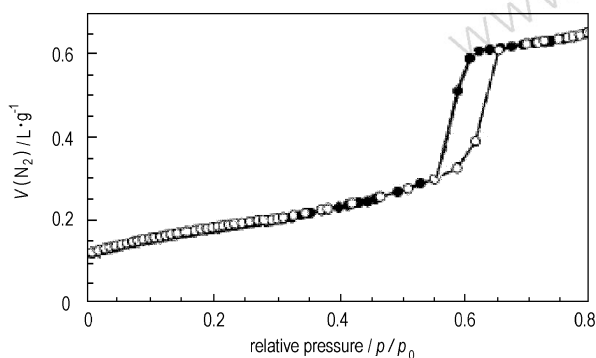
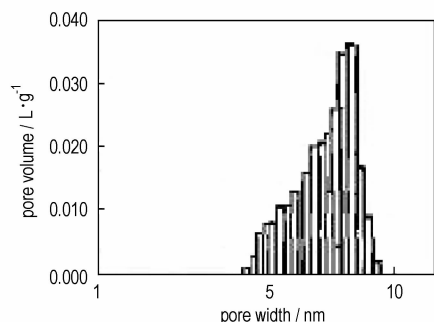
2.4 催化活性实验

在装有冷凝器和电热套控温的 250 mL 三口烧瓶中加入一定量催化剂和 0.5 mol 邻二甲苯, 升温至一定温度, 缓慢滴加发烟硝酸, 边滴加边搅拌, 控制搅拌速率为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应结束趁热用布氏漏斗过滤, 将滤液慢慢倒入 200 mL 的冰水中, 边倒边剧烈搅拌, 移入分液漏斗中分出有机相, 水相用乙醚萃取, 合并入有机相, 调节有机相 $\text{pH} = 9$, 再用无水 CaCl_2 干燥, 过滤, 常压蒸馏后得产物。

收稿日期: 2007-12-17; 修回日期: 2008-01-25

基金项目: 浙江省科技计划重大项目(2006C11026)

作者简介: 奚立民(1957-), 男, 教授, 从事有机催化的研究与教学。
e-mail: xilm@tzvte.com

图1 MCM-41-SO₃H的透射电镜图Fig.1 TEM of MCM-41-SO₃H图2 MCM-41-SO₃H对N₂的吸附平衡等温线Fig.2 Adsorption isotherm curves of N₂ on MCM-41-SO₃H图3 MCM-41-SO₃H的孔径分布图Fig.3 Pore size distribution curve of MCM-41-SO₃H

2.5 产物检验

产物以3,4-二甲基硝基苯作内标物用SP-6800A气相色谱仪(FID检测器、OV-17不锈钢色谱柱)分析。根据分析结果计算邻二甲苯的转化率和3,4-二甲基硝基苯的质量分数。

用Nicolet 5MX型傅里叶红外光谱仪(KBr压片)对3,4-二甲基硝基苯进行了红外光谱分析,其红外光谱见图4。

3,4-二甲基硝基苯的主要吸收峰(cm^{-1})为: 3094, 3031 ($\nu_{\text{C-H}}$); 2949, 2921, 2858 (ν_{CH_3}); 1547 ($\nu_{\text{as NO}_2}$); 1353 ($\nu_{\text{s NO}_2}$); 901 ($\nu_{\text{C-N}}$); 1609, 1502 ($\nu_{\text{C=C}}$); 870, 796 ($\gamma_{\text{C-H}}$) (苯环1,2,4三取代);

1054, 1030 ($\delta_{\text{C-H}}$)。元素分析($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$)计算值(实测值, %): C 63.6(64.1), H 6.0(5.8), N 9.3(9.1)。

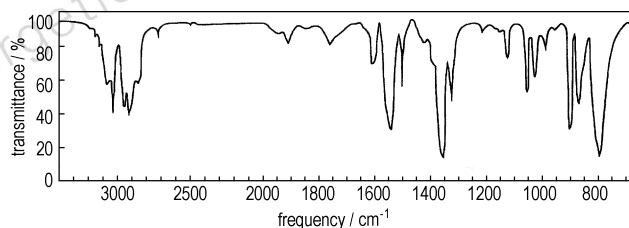
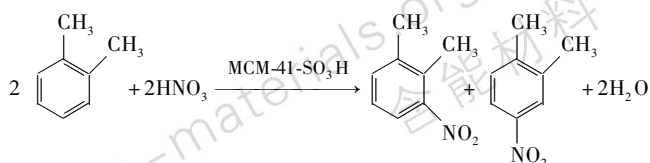


图4 3,4-二甲基硝基苯的红外吸收图谱

Fig.4 The IR spectrum of 3,4-dimethylnitrobenzene

3 结果与讨论

3.1 结构研究

3.1.1 TEM分析与孔径分布

由图1和图3可看出,在3.0~7.9 nm孔径范围内,催化剂仍保持高度有序的一维六角介孔结构,孔径的最可几分布为6.3 nm。袁兴东等^[13]通过XRD、FT-IR、TEM和N₂吸附平衡等研究方法,也发现直接合成法可以得到孔径分布狭窄、均匀的含磺酸基介孔分子筛,磺酸基键合在分子筛表面,指向孔道,具有质子酸中心。

3.1.2 N₂吸附分析

由图2可看出,其吸附类型为IV型。根据吸附等温线,求得催化剂的比表面积为560 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,传统的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸比表面积一般在200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之内,而 SO_3H 负载在介孔分子筛上后达到了560 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这显然是充当载体的MCM-41提供了更多的可附着表面。

3.1.3 酸中心数和酸强度分析

在不同焙烧温度下,MCM-41-SO₃H的酸中心数和酸强度测定结果列于表1。

表1表明,当焙烧温度从200 °C增加到350 °C时,催化剂酸强度 H_0 在-13.59~-13.71的狭小范围内波动,均属固体超强酸,可见焙烧温度对酸强度无显著影响;但焙烧温度对酸中心数的影响却较大,这可能与MCM-41-SO₃H体系在焙烧温度升高过程中样品的失重量有关。因为在焙烧过程中一方面被吸附的 SO_3H 与分子筛形成酸中心;另一方面当焙烧温度过高时,这种超强酸将分解放出 SO_3 ,降低了酸中心数。因此,在290 °C焙烧5 h的催化剂活性最好,过高或过低都不利于催化剂表面活性结构的形成。在完成催化硝化反应后,对催化剂进行加水处理,并在290 °C下焙

烧 5 h, 发现催化活性增加。通过硫含量测定, 并经分析是由于质子酸中心数的增加在起作用。

表 1 不同焙烧温度下 MCM-41- SO_3H 的酸中心数和酸强度

calcination temperature/ $^{\circ}\text{C}$	200	230	260	290	320	350
numbers of acid sites / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.771	1.191	1.685	1.977	1.424	0.530
acid strength/ H_0	< -13.66	< -13.59	< -13.64	< -13.67	< -13.71	< -13.62

3.2 催化剂的性能

3.2.1 工艺条件对催化性能的影响

首先选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行试验, 考察催化剂用量、原料比、反应温度、反应时间四个因素对邻二甲苯转化率的影响, 影响因素的各水平, 如表 2 所示。

表 2 工艺条件正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal design on technology conditions

No.	$m_{\text{o-xylene}}/m_{\text{catalyst}}$	$n_{\text{nitric acid}}/n_{\text{o-xylene}}$	$T/^{\circ}\text{C}$	t/h	$\alpha/\%$
1	20	1.5	55	1	65.3
2	20	2.0	60	2	73.4
3	20	2.5	65	3	83.8
4	20	3.0	70	4	76.5
5	25	1.5	60	3	77.1
6	25	2.0	55	4	75.2
7	25	2.5	70	1	9.4
8	25	3.0	65	2	87.0
9	30	1.5	65	4	81.9
10	30	2.0	70	3	72.7
11	30	2.5	55	2	77.9
12	30	3.0	60	1	78.3
13	35	1.5	70	2	70.7
14	35	2.0	65	1	75.6
15	35	2.5	60	4	73.8
16	35	3.0	55	3	72.2
I	299.0	295.0	290.6	298.6	
II	318.7	296.9	302.6	309.0	
III	310.8	314.9	328.3	305.8	
IV	292.3	314.0	299.3	307.4	
R	26.4	19.9	37.7	10.4	

依据实验结果所得 R 值大小可知, 对邻二甲苯转化率影响最大的是反应温度, 最小的是反应时间。采用同样的正交试验方法, 得知对 3,4-二甲基硝基苯的质量分数影响最大的是催化剂用量, 最小的是反应温度。

然后从催化性能、生产能力、能源利用等方面考虑各个因素对反应收率和目标产物质量分数的综合影响, 并通过进一步单因素实验, 得到最宜的工艺条件: 当

$m_{\text{邻二甲苯}}/m_{\text{催化剂}} = 27, n_{\text{硝酸}}/n_{\text{邻二甲苯}} = 2.5$, 在 65°C 下反应 3 h 时, 邻二甲苯的区域选择性催化硝化效果最佳。

3.2.2 催化剂再生对性能的影响

为考察催化剂再生性能, 在最宜工艺条件下使用催化剂后, 都在 290°C 重新焙烧 5 h 经再生后使用, 然后测定每次再生使用时邻二甲苯的转化率和 3,4-二甲基硝基苯的质量分数, 其中前六次再生使用的测定结果见表 3。

表 3 催化剂再生试验结果

Table 3 Results of catalyst regeneration test

regeneration frequency	conversion of o-xylene/%	mass percentage of 3,4-dimethylnitrobenzene/%
1	92.4	83.3
2	91.7	82.5
3	90.8	81.6
4	89.5	80.6
5	87.9	79.7
6	86.1	78.8

表 3 表明, 催化剂在第六次再生使用时转化率和质量分数分别降到 86.1% 和 78.8%, 总下降率仅为 6.8% 和 5.4%。可见, 催化剂的再生性能较好。

3.2.3 焙烧温度对催化剂性能的影响

在最宜工艺条件下, 考察不同温度焙烧催化剂对硝化反应的影响, 结果见图 5。

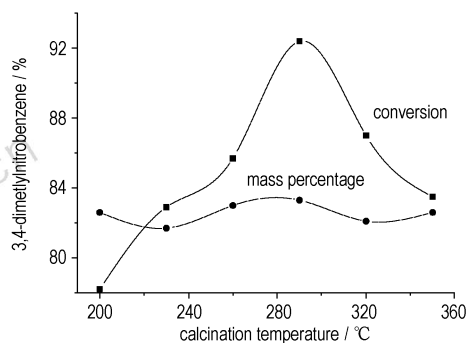


图 5 焙烧温度对催化性能的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on catalyst performance

图 5 结果表明, 随着焙烧温度升高, 3,4-二甲基硝基苯在产物中的质量分数基本不变, 但对邻二甲苯的转化率产生显著影响。由于对催化剂结构分析已得知: 焙烧温度对酸强度无显著影响而对酸中心数影响明显。因此, 推测可能是 3,4-二甲基硝基苯在产物中的质量分数主要决定于催化剂的酸强度, 邻二甲苯的转化率主要决定于催化剂的酸中心数。本催化剂的合适焙烧温度是 290°C , 该结论与表 1 测得的不同焙烧温度下催化剂样品的酸中心数的结果完全一致。

4 结 论

(1) 采用直接合成法制得了 MCM-41 负载 SO_3H 的固体酸催化剂 MCM-41- SO_3H 。介孔结构的 MCM-41 作载体为固体酸提供了更多的比表面。

(2) 290 °C 焙烧 5 h 所制得的催化剂酸强度 $H_0 < -13.67$, 属于固体超强酸, 对邻二甲苯硝化反应具有较高的区域选择性和催化活性。

(3) 290 °C 焙烧 5 h 所制得的催化剂对合成 3,4-二甲基硝基苯的催化活性和区域选择性最好。通过试验找出最佳的合成工艺条件: 反应温度 65 °C, 反应时间 3 h, $m_{\text{邻二甲苯}}/m_{\text{催化剂}} = 27$, $n_{\text{硝酸}}/n_{\text{邻二甲苯}} = 2.5$, 邻二甲苯的转化率达 92.4%, 3,4-二甲基硝基苯的比例达 83.3%。

参考文献:

- [1] 奚立民, 于红艳. MCM-48 负载 SO/ZrO_2 定位催化硝化合成 3,4-二甲基硝基苯[J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1419-1422.
XI Li-min, YU Hong-yan. Synthesis of 3,4-dimethylnitrobenzene by regioselective nitration with SO/ZrO_2 supported on MCM-48 catalyst [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(12): 1419-1422.
- [2] 高山, 李忠民, 尹永波, 等. 催化定位硝化合成 3,4-二甲基硝基苯[J]. 染料与染色, 2003, 40(4): 231-238.
GAO Shan, LI Zhong-min, YIN Yong-bo, et al. Regio-selective preparation for 3,4-dimethylnitrobenzene by catalytic nitration[J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2003, 40(4): 231-238.
- [3] Yang H, Lu R, Zhao J Z, et al. Sulfated binary oxide solid superacids [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80: 68-72.
- [4] Sohn J R, Seo D H. Preparation of new solid superacid catalyst, zirconium sulfate supported on γ -alumina and activity for acid catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2003, 87(4): 219-226.
- [5] Yadav G D, Thathagar M B. Esterification of maleic acid with ethanol over cation exchange resin catalysts [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 52: 99-110.
- [6] Vartuli J C, Malek A, Roth W J, et al. The sorption properties of as-synthesized and calcined MCM-41 and MCM-48 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44-45: 691-695.
- [7] Clark J H, Elings S, Wilson K. Catalysis for green chemistry: Ultra-high loaded mesoporous solid acid [J]. *Surface Chemistry and Catalysis*, 2000, 3(6): 399-404.
- [8] 袁兴东, 沈健, 李国辉, 等. 表面含磺酸基的介孔分子筛催化剂 SBA-15- SO_3H 的制备及其催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2332-2335.
YUAN Xing-dong, SHEN Jian, LI Guo-hui, et al. Preparation of highly active esterification catalyst SBA-15 mesoporous silica functionalized with sulfonic acid group [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2002, 23(12): 2332-2335.
- [9] Diaz I, Marquez-Alvarez C, Mohino F, et al. Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica part 2. esterification of glycerol with fatty acid [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 295-302.
- [10] Diaz I, Marquez-Alvarez C, Mohino F, et al. Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica part 1. synthesis and characterization [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 283-294.
- [11] 李青燕, 沈雁君, 沈清华, 等. 指示剂蒸汽法测定固体超强酸酸强度[J]. 石油化工, 2005, 34(1): 75-77.
LI Qing-yan, SHEN Yan-jun, SHEN Qing-hua, et al. Steam method of determining acid strength of solid superacids [J]. *Petrochemical Technology*, 2005, 34(1): 75-77.
- [12] Clark J H, Elings S, Wilson K. Catalysis for green chemistry: ultra-high loaded mesoporous solid acids [J]. *Surface Chemistry and Catalysis*, 2000, 3(6): 399-404.
- [13] 袁兴东, 沈健, 李国辉, 等. 表面含磺酸基的介孔分子筛 SBA-15- SO_3H 的直接合成[J]. 催化学报, 2003, 24(2): 666-667.
YUAN Xing-dong, SHEN Jian, LI Guo-hui, et al. Direct synthesis of SBA-15 mesoporous silica functionalized with sulfonic acid groups [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(2): 666-667.

Nitration of o-Xylene by Regioselective Catalysis with SO_3H Group Supported on Mesoporous Molecular Sieve

XI Li-min

(Department of Biological and Chemical Engineering, Taizhou Technical College, Taizhou 318000, China)

Abstract: Catalyst of SO_3H group supported on mesoporous MCM-41 was prepared by direct-synthesis method. The composition of acid sites on catalyst surface was discussed, and the catalytic performance of o-xylene regioselective nitration was investigated under various technology conditions. The structure of MCM-41- SO_3H was characterized by the gravimetry of BaSO_4 , transmission electronic microscopy (TEM) and N_2 adsorption/desorption. Results show that mesoporous structure of MCM-41 is maintained in the MCM-41- SO_3H system, there are Bronsted acid sites on catalyst surface with high BET surface area of $560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The optimum conditions of technology are as follows: calcination temperature of catalyst is 290 °C, the reaction is 65 °C for 3 h with $m_{\text{o-xylene}}/m_{\text{catalyst}}$ being 27 and $n_{\text{nitric acid}}/n_{\text{o-xylene}}$ being 2.5 to get o-xylene conversion of 92.4%, mass percentage of 3,4-dimethylnitrobenzene reaching up to 83.3%.

Key words: physical chemistry; MCM-41 molecular sieve; sulfonic acid; 3,4-dimethylnitrobenzene; regioselective catalysis; nitration