

文章编号: 1006-9941(2008)03-0341-03

硅钨酸催化下甲苯的选择性硝化

刘丽荣^{1,2}, 吕春绪¹, 张晓波²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 淮海工学院化学工程系, 江苏 连云港 222005)

摘要: 研究了硅钨酸对甲苯硝化反应的催化活性。通过气相色谱研究了诸如催化剂用量、催化剂焙烧温度、硝化反应时间、硝化反应温度及催化剂的重复使用等因素对甲苯硝化区域选择性的影响。结果表明,在醋酐存在条件下,以 CCl_4 为溶剂,以质量分数为 95% 的硝酸为硝化剂,反应温度控制在 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应 60 min,1.0 g 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1.5 h 后的硅钨酸催化剂,对甲苯表现出强的区域选择性,甲苯硝化产物 *o/p* 值(甲苯硝化产物邻位和对位异构体的质量比)达 0.89,较硝硫混酸的 1.67 显著降低,产物收率达到 91.6%。该催化剂可循环使用 5 次,催化活性变化很小。

关键词: 应用化学; 硅钨酸; 催化剂; 甲苯; 选择性硝化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

1 引言

对硝基甲苯是一种重要的有机中间体,在化工领域尤其是含能材料合成方面有着广泛的应用。目前,工业上生产对硝基甲苯,普遍采用硝硫混酸硝化方法。但硝化产物 *o/p* 值约为 1.67,而且几乎没有区域选择性;浓硫酸的使用以及产生的废酸也会不可避免地严重腐蚀设备和污染环境。因此,为了提高反应区域选择性,改善硝化反应环境,亟待寻找其它催化剂取代浓硫酸^[1]。国内外报道了许多用于甲苯硝化反应的催化剂,如天然矿物黏土、沸石、离子交换树脂、复合金属氧化物等^[1-4],但这些催化剂不同程度存在着操作复杂、不易回收、寿命过低等缺点。

杂多酸具有制备简单、组分易调、回收容易,重复使用性能好等特点,符合工业化应用的基本要求。硅钨酸作为杂多酸催化剂已成功用于酯类、缩酮、缩醛及有机酸等的合成^[5-8]。本文利用硅钨酸代替硫酸作为甲苯区域选择性硝化反应的催化剂,研究了催化剂的用量、焙烧温度、硝化反应条件及催化剂的循环使用等因素对甲苯硝化反应选择性的影响,以期开发出高效固体酸催化剂。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

Agilent 6820 气相色谱仪(美国 Agilent Technologies

公司),采用 HP-INNOWAX 型毛细管色谱柱($0.5\text{ }\mu\text{m} \times 0.2\text{ mm} \times 30\text{ m}$),氢火焰离子化检测器检测,使用硝基苯作为内标,用内标法计算硝化结果。

硅钨酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供;醋酐及硝基苯为分析纯,其它试剂均为化学纯。

2.2 甲苯的硝化

在 100 mL 四口烧瓶中置 15 mL CCl_4 、6.0 mL 醋酐、5.0 mL 甲苯和一定量经一定温度焙烧 1.5 h 的硅钨酸催化剂,开动电力搅拌,恒温水浴下滴加质量分数为 95% 的发烟硝酸 5.0 mL,滴加完毕后,升温至一定温度,继续电力搅拌一定时间。反应结束后,过滤分出有机相,相继采用质量分数为 5% 的 NaHCO_3 水溶液和水洗涤至中性,以硝基苯作内标物进行气相色谱分析。

3 结果与讨论

3.1 催化剂用量对甲苯硝化反应的影响

取不同用量 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 1.5 h 的硅钨酸催化剂,按 2.2 所述实验方法,反应温度控制在 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应进行 60 min,结果列于表 1。

表 1 催化剂用量对甲苯硝化反应的影响

Table 1 Effect of catalyst dosage on toluene nitration

| catalyst dosage/g | nitrotoluene isomer/% | | | <i>o/p</i> | yield of nitro products/% |
|-------------------|-----------------------|------|------|------------|---------------------------|
| | ortho | meta | para | | |
| 0.2 | 48.2 | 1.1 | 50.7 | 0.95 | 83.0 |
| 0.4 | 47.8 | 1.4 | 50.8 | 0.94 | 83.2 |
| 0.6 | 47.6 | 1.8 | 50.6 | 0.94 | 84.7 |
| 0.8 | 46.6 | 2.2 | 51.2 | 0.91 | 86.5 |
| 1.0 | 45.9 | 2.5 | 51.6 | 0.89 | 91.6 |
| 1.2 | 46.5 | 3.0 | 50.5 | 0.92 | 90.8 |

收稿日期: 2007-10-19; 修回日期: 2007-12-13

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK99071)资助项目

作者简介: 刘丽荣(1973-),女,博士,讲师,现从事含能材料、药物中间体等精细化学品的制备与应用研究。e-mail: llr999@126.com

由表1可见,反应初期,随着催化剂用量的增加,甲苯硝化产物的 *o/p* 值逐渐降低,收率逐渐增加,当催化剂用量达到 1.0 g 时,*o/p* 值达到最小值,收率最高。之后,再继续增加催化剂用量,*o/p* 值开始上升,产物收率开始下降。这说明硅钨酸催化剂用量取 1.0 g 为宜,此时,甲苯硝化产物的 *o/p* 值为 0.89,产物收率为 91.6%。

3.2 催化剂焙烧温度对甲苯硝化反应的影响

取 1.0 g 不同温度下焙烧 1.5 h 的硅钨酸催化剂,按 2.2 所述实验方法,反应温度控制在 50 °C,反应进行 60 min,结果列于表 2。

表 2 催化剂焙烧温度对甲苯硝化反应的影响

Table 2 Effect of calcination temperature of catalyst on toluene nitration

| calcination temperature/°C | nitrotoluene isomer/% | | | <i>o/p</i> | yield of nitro products/% |
|----------------------------|-----------------------|------|------|------------|---------------------------|
| | ortho | meta | para | | |
| 100 | 52.7 | 3.4 | 43.9 | 1.20 | 75.7 |
| 200 | 47.8 | 2.4 | 49.8 | 0.96 | 85.3 |
| 300 | 45.9 | 2.5 | 51.6 | 0.89 | 91.6 |
| 400 | 46.3 | 2.8 | 50.9 | 0.91 | 87.4 |
| 500 | 48.8 | 3.8 | 47.4 | 1.03 | 83.8 |

从表 2 可知,焙烧温度对催化剂的甲苯硝化反应有显著影响,焙烧温度升高,催化剂活性先增加,当焙烧温度达到 300 °C 时,催化剂的活性最大。300 °C 下焙烧的硅钨酸催化活性最好,硝化产物的 *o/p* 值为 0.89,收率达 91.6%。之后,焙烧温度继续升高,催化剂的活性有所下降,硝化产物的 *o/p* 值增加,收率也随之下降。这可能是由于 300 °C 以上高温使硅钨酸部分分解的缘故。

3.3 反应时间对甲苯硝化反应的影响

取 1.0 g 300 °C 下焙烧 1.5 h 的硅钨酸催化剂,在与 3.2 相同条件下改变反应时间,结果列于表 3。

表 3 反应时间对甲苯硝化反应的影响

Table 3 Effect of reaction time on toluene nitration

| reaction time/min | nitrotoluene isomer/% | | | <i>o/p</i> | yield of nitro products/% |
|-------------------|-----------------------|------|------|------------|---------------------------|
| | ortho | meta | para | | |
| 15 | 51.1 | 3.7 | 45.2 | 1.12 | 78.0 |
| 30 | 47.7 | 3.6 | 48.7 | 0.98 | 88.6 |
| 45 | 46.9 | 3.2 | 49.9 | 0.95 | 91.0 |
| 60 | 45.9 | 2.5 | 51.6 | 0.89 | 91.6 |
| 75 | 46.8 | 3.4 | 49.8 | 0.94 | 91.8 |

从表 3 可知,反应初期随着反应时间增加,硝基甲苯收率有所提高,但反应时间超过 45 min 后,变化不大,说明时间对收率的影响很小;同时,随反应时间增加,硝化产物的 *o/p* 值却不断下降,但反应时间超过

60 min 后,*o/p* 值开始增加,因此选择 60 min 为最佳反应时间。

3.4 反应温度对甲苯硝化反应的影响

取 1.0 g 300 °C 下焙烧 1.5 h 的硅钨酸催化剂,在与 3.2 相同条件下改变反应温度,结果列于表 4。

表 4 反应温度对甲苯硝化反应的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on toluene nitration

| reaction temperature/°C | nitrotoluene isomer/% | | | <i>o/p</i> | yield of nitro products/% |
|-------------------------|-----------------------|------|------|------------|---------------------------|
| | ortho | meta | para | | |
| 30 | 50.0 | 2.4 | 47.6 | 1.05 | 85.2 |
| 40 | 47.2 | 3.1 | 49.7 | 0.95 | 88.3 |
| 50 | 45.9 | 2.5 | 51.6 | 0.89 | 91.6 |
| 60 | 46.3 | 2.8 | 50.9 | 0.91 | 90.8 |
| 70 | 46.2 | 3.0 | 50.8 | 0.91 | 90.0 |

由表 4 可见,反应温度对催化剂的催化活性有一定的影响。初期,升高温度,有利于对硝基甲苯的生成,使得硝化产物的 *o/p* 值逐渐降低;同时,随着温度的提高,反应物的初始能量增加,分子易于碰撞和解离,有利于反应的正向进行,从而使收率逐渐提高。当反应温度达到 50 °C 时,硝化产物 *o/p* 值达到最小值 0.89,收率达到最大值 91.6%。此后再继续升高温度,*o/p* 值有所上升,收率有所下降,这是由于温度过高导致二硝基产物生成的缘故^[9]。

3.5 催化剂的再生

取 1.0 g 300 °C 下焙烧 1.5 h 的硅钨酸催化剂,在与 3.2 相同条件下将催化剂重复使用 5 次,结果列于表 5。

表 5 催化剂的重复使用对甲苯硝化反应的影响

Table 5 Effect of recovered catalyst on toluene nitration

| catalyst | nitrotoluene isomer/% | | | <i>o/p</i> | yield of nitro products/% |
|----------|-----------------------|------|------|------------|---------------------------|
| | ortho | meta | para | | |
| 1st use | 45.9 | 2.5 | 51.6 | 0.89 | 91.6 |
| 2nd use | 46.3 | 2.8 | 50.9 | 0.91 | 90.1 |
| 3rd use | 46.5 | 3.5 | 50.0 | 0.93 | 91.3 |
| 4th use | 45.7 | 2.4 | 51.9 | 0.88 | 90.7 |
| 5th use | 46.0 | 2.9 | 51.1 | 0.90 | 89.8 |

由表 5 可见,催化剂连续使用 5 次,催化剂还能保持相当高的活性,甲苯硝化产物的 *o/p* 值和收率均波动较小。这说明硅钨酸催化剂具有很好的重复使用性能,可回收循环利用。

4 结论

硅钨酸催化剂,应用于甲苯的区域选择性硝酸硝化,取得了令人满意的区域选择性和产物收率,1.0 g

经 300 °C 下焙烧 1.5 h 的硅钨酸催化剂, 在反应温度为 50 °C 时, 反应进行 60 min, 甲苯硝化产物的 *o/p* 值达 0.89, 产物收率达 91.6%, 显示出优于甲苯的硝磺混酸的硝化结果。且该催化剂易于制备和分离, 可再生循环使用, 利于环保。

参考文献:

- [1] 吕春绪, 刘丽荣. 芳香族化合物的催化硝化研究: 甲苯催化硝化研究 [R]. 国防科技报告. 南京: 南京理工大学, 2005.
- [2] 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]. *Catal Today*, 2000, 55: 151 - 160.
- [3] SHI Min, CUI Shi-tong. Electrophilic aromatic nitration using perfluorinated rare earth metal salts in fluorosulfonic phase [J]. *Chem Commun*, 2002(9): 994 - 995.
- [4] Samantha B, Pirngruber G D, Roel P. Influence of the properties of zeolite BEA on its performance in the nitration of toluene and nitrotoluene [J]. *J Catal*, 2004, 224: 297 - 303.
- [5] 王富强, 陈彤, 马飞, 等. 硅钨酸催化合成二苯甲烷二氨基甲酸甲酯 [J]. *石油化工*, 2006, 35(3): 260 - 263.
- WANG Fu-qiang, CHEN Tong, MA Fei, et al. Synthesis of methylene diphenyl dicarbamate over silicotungstic acid catalyst [J]. *Petrochemical Technology*, 2006, 35(3): 260 - 263.
- [6] 杨水金, 陈迪海, 吕宝兰. 活性炭负载硅钨酸催化合成环己酮-1, 2-丙二醇缩酮 [J]. *化学试剂*, 2006, 28(9): 544 - 546.
- YANG Shui-jin, CHEN Di-hai, Lü Bao-lan. Catalytic synthesis of cyclohexanone 1, 2-propanediol ketal over $H_4SiW_{12}O_{40}/C$ [J]. *Chemical Reagents*, 2006, 28(9): 544 - 546.
- [7] 彭荣. 微波辐射硅钨酸催化合成丁醛乙二醇缩醛 [J]. *四川化工*, 2007, 10(2): 7 - 9.
- PENG Rong. Synthesis of butyraldehyde glycol acetal with the microwave radiation and tungstic acid as catalyst [J]. *Sichuan Huagong*, 2007, 10(2): 7 - 9.
- [8] 徐常龙, 刘润生, 曹小华, 等. 硅钨酸催化合成乙酰水杨酸 [J]. *精细石油化工*, 2007, 24(2): 36 - 38.
- XU Chang-long, LIU Min-sheng, CAO Xiao-hua, et al. Synthesis of acetylsalicylic acid catalyzed by silicotungstic acid [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2007, 24(2): 36 - 38.
- [9] 程广斌. 固体酸催化剂上芳香族化合物区域选择性硝化反应研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2002.

Selective Nitration of Toluene at the Presence of Silicotungstic Acid Catalyst

LIU Li-rong^{1,2}, Lü Chun-xu¹, ZHANG Xiao-bo²

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

Abstract: Catalytic activity of silicotungstic acid for nitration of toluene was studied. Effects of some factors, including dosage of catalyst, calcination temperature of catalyst, nitrated reaction time and recovered catalyst, on the selectivity of toluene in mononitration at the presence of silicotungstic acid catalyst were studied by gas chromatography (GC). The results show high selectivity when the temperature is controlled at 50 °C, and the nitrated reaction time is 90 min, toluene is nitrated by using 95% nitric acid as nitrating reagent at the presence of acetic anhydride, 1.0 g silicotungstic acid catalyst is calcinated at 300 °C for 1.5 h. The *o/p* (ratio of ortho to para isomer of toluene nitration) ratio is 0.89 in product distribution of toluene nitration, lower than 1.67 using sulfonitric acid as catalyst. The yield of products is 91.6%. The catalyst can be reutilized up to five times with little decrease in activity.

Key words: applied chemistry; silicotungstic acid; catalyst; toluene; selective nitration