

文章编号: 1006-9941(2003)00-0050-05

清洁硝化工艺的研究与发展

任永利, 王 莅, 米镇涛

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 介绍了当前研究开发中的几种芳烃的清洁硝化工艺, 包括液相硝化和气相硝化。这些反应通过改变硝化剂和使用相应的催化剂和介质, 不仅成功地避免了浓硫酸的使用, 而且提高了原子经济性, 具有良好的环境效益。最后探讨了这些新型硝化工艺的发展前景。

关键词: 硝化; 清洁; 芳烃; 浓硫酸; 硝酸; N_2O_5 ; NO_2

中图分类号: TQ246.1*2

文献标识码: A

1 引言

芳烃的硝化合成是火炸药类制品中经常遇到的有机单元反应, 在合成染料、农药、医药中间体等精细化工产品中也有应用。硝化过程是化工生产中产生污染相当严重的一类反应。由于环保的要求, 近年来在清洁生产理念指引下硝化理论和生产工艺的研究及改造取得了很多新的进展。本文旨在介绍有关硝化反应清洁生产方面的创新性进展。

2 当前硝化工艺中存在的主要问题

(1) 原子经济性不高: 主要表现在目的产物得率不高, 在高温和强氧化环境下, 副反应不可避免。串联(生成多硝基化合物和产物的继续氧化)和并联副反应(生成硝基酚类和亚硝酰硫酸)的存在严重影响了目的产物的得率。此外硝化产物邻、对比一般在 1.41~1.62 之间, 降低了高价值的对位异构体的得率。

(2) 污染严重: 由于选择性和转化率不高, 导致了大量副产物和有毒、有害三废的产生。其中包括: 从硝化反应器、分离器等设备中挥发出来的含硝酸雾、氧化氮、硫酸雾、挥发性有机硝化物和水汽的混合气——

硝烟; 未反应的大量硝硫混酸; 以水洗或碱洗粗硝基产物去除剩余的酸和酚类物质时产生的硝化废水(0.5~10 吨/吨产品); 用亚硫酸钠处理粗产物以除去不需要的异构体和其他衍生的芳香族硝化物时所生成的亚硫酸盐废液——红水; 硝基化合物精制时产生的废渣即焦油、硝酸盐、亚硝酸盐和硫酸盐等^[1]。这些物质如果不经治理而直接排放, 将会造成严重的环境污染。而治理过程通常耗费巨大, 效果不明显。

(3) 能耗大, 流程多, 设备投资费用高, 安全性差。

3 清洁硝化工艺简介

针对以上缺点, 人们从提高反应的定向性和减少三废产生等方面提出了很多工艺改进方案^[2], 但这些方案都没有跳出“先污染, 后治理”的老路子。上个世纪 90 年代以来, 随着“清洁化工生产”概念的普及, 人们用清洁生产的原则对传统硝化工艺做了很多改革。“清洁生产”的一条重要的原则就是采用原子经济性反应, 尽量从源头上减少和消除污染。以反应器为核心, 在硝化的反应阶段采用先进的反应技术, 即所谓绿色反应, 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, 都从根本上杜绝了浓硫酸的使用, 彻底消除了废酸污染。具体来讲, 这些反应大体上可分为液相硝化和气相硝化两类。

3.1 液相硝化

3.1.1 N_2O_5 替代硝硫混酸作为硝化剂

英国国防研究院负责化学合成的首席科学家 Norman Paul^[3] 领导的研究小组发现, N_2O_5 在低温下是硝化芳烃很好的硝化剂。 N_2O_5 溶解在硝酸中后, 其硝化

收稿日期: 2002-09-24; 修回日期: 2002-12-23

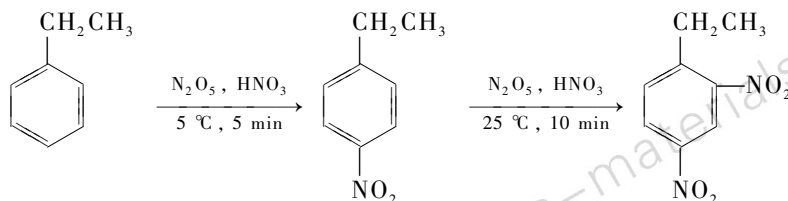
基金项目: 国家重点基础科学研究计划资助(G2000048005)

作者简介: 任永利(1977-), 男, 博士研究生, 目前从事绿色化学方面的研究。

王莅(1963-), 女, 副教授, 硕士生导师, 目前从事选择性氧化催化剂的研究。

米镇涛(1941-), 男, 教授, 博导, 通讯联系人, 目前从事高能燃料和绿色化学方面的研究。

芳烃能力等同于硝硫混酸的硝化能力,不仅消除了废硫酸的污染,而且反应可在低温下进行,反应式如下:

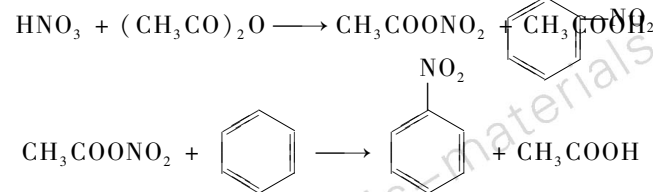


此类反应可用来制备高能炸药 HMX, HMX 在硫酸存在下不稳定,而用溶解在硝酸中的 N_2O_5 来硝化则可保证其稳定性。其中 N_2O_5 可用臭氧氧化 N_2O_4 或电解溶解在硝酸中的 N_2O_4 来大规模制备。

Paul 等还发现, N_2O_5 溶解在惰性有机溶剂中呈现出相对温和的硝化能力,可用来硝化有张力的氧杂环或氮杂环化合物来制备火炸药粘合剂,与传统工艺相比,得率更高,污染更小。Millar 等^[4]用 N_2O_5 在惰性有机溶剂中硝化有张力的杂环化合物直接制备高能炸药,也获得了成功。在反应中, N_2O_5 分子整体与反应物结合,因此消除了任何副产物的生成。这种反应体系的环境效益很好。据此开发的硝化工艺不仅污染小,得率高,而且可大大简化分离和提纯工序。

3.1.2 以有机硝酸酯为硝化剂进行硝化

Smith K 等^[5]以苯的一硝化为试验对象,研制成功了一种新的硝化方法,要点如下:向硝化器中加入硝酸和乙酰,生成硝化剂乙酰硝酸酯。乙酰的加入量为能定量转化成乙酰硝酸酯并去除所采用硝酸中的水分所需要的最低量,不再添加其他溶剂,醋酸是唯一的副产物。选用质子化的 β -沸石为催化剂,反应式如下:



将此法用于中等活性的芳香族化合物的硝化,不仅得率高,而且位置选择性极佳。详见表 1。

表 1 各物质用 HNO_3 -乙酰法的硝化结果

Table 1 Nitration results of some aromatic compounds by nitric acid—acetic anhydride process

反应物	时间 /min	得率 /%	产物比例/%		
			邻	间	对
甲苯	30	99	18	3	79
乙苯	10	99	15	3	82

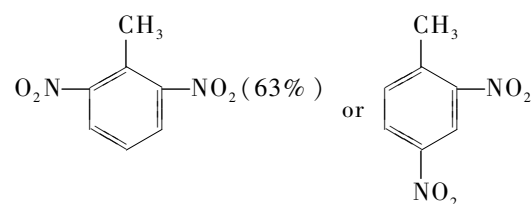
氟代苯	30	99	6	0	94
苯	30	99	-	-	-
氯代苯	30	99	7	0	93
溴代苯	5	99	13	0	87
硝基苯	120	13	1	92	7

注:反应温度为 50 °C;得率以蒸馏后所得产物计算。

因此, Smith K 等^[5]认为此法是中等活性芳香族化合物高对位选择性硝化的最佳方案,因为只需加入计算量的硝酸和乙酰,即可获得高选择性的接近定量得率的硝化产物。此外催化剂回收极容易,只需将反应物进行减压蒸馏便可重复使用。由于不需另外添加溶剂,此法不存在废水处理问题。

3.1.3 稀硝酸为硝化剂的液相硝化^[6]

在 1,2-二氯乙烷的反应介质中,使用 VI 价的铈或锆或 III 价的镧或镱的三氟甲烷磺酸盐作为催化剂,使用 69% 的稀硝酸与邻硝基甲苯反应制备 2,4-二硝基甲苯和 2,6-二硝基甲苯,转化率可达 95% 以上,二硝基甲苯的总得率也高达 87%,最高可达 92%。催化剂在反应前后活性损失很小。且反应的唯一副产物是水。这也是一种很有前途的清洁硝化反应。反应式如下:



3.2 气相硝化

3.2.1 以 NO_2 (或 N_2O_4) 为硝化剂^[7]

这类硝化的催化剂多为金属氧化物的混合物(如氧化硅-氧化铝-氧化锌-氧化钛-氧化钙-氧化钨)等经特殊工艺制成。这类催化剂中由于存在酸性中心,对促进芳香族亲电取代反应十分有效,而且由于其具有规整的结构,其孔径近似于有机分子(如苯)的动力学直径,对异构体分配造成空间制约,从而有利于提高芳香族硝化反应中的对位异构体的位置选择性。使用不同的催化剂进行硝化时的结果见表 2。

表 2 不同固体酸催化剂对苯硝化反应的影响^[7]

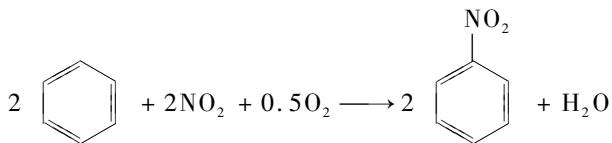
Table 2 Effect of different solid acid catalysts on benzene nitration

催化剂	NO ₂ /Bz (摩尔比)	空速 /h ⁻¹	温度 /℃	硝基苯得率/%	
				1.0 h	5.0 h
WO ₃ (75%) -MoO ₃ (25%)	2.3	135000	200	24.5	25.8
TiO ₂ (90%) -MoO ₃ (10%)	1.0	12000	150	0.8	-
硅铝催化剂 (含 8% Al ₂ O ₃)	1.0	2600	150	18.3	8.0
25% H ₃ PO ₄ /硅铝催化剂	1.0	3600	150	3.6	-
30% H ₂ SO ₄ /硅铝催化剂	1.0	3800	150	17.6	15.4
20% NiSO ₄ /硅胶	1.0	2000	200	3.8	1.7
18.5% Al ₂ (SO ₄) ₃ /硅胶	1.0	3500	150	0.13	0.7
10% WO ₃ (80%) -MoO ₃ (20%) /硅铝催化剂	1.0	1300	150	5.6	6.8
10% WO ₃ /硅胶	1.0	2240	150	2.3	1.3

注：硝基苯得率以 NO₂ 为基准。

从表 2 可知：WO₃ (75%) -MoO₃ (25%) 的催化效果最好。以苯的硝化为例，在空速高达 135 000 h⁻¹，温度为 200 °C 时，硝基苯的得率为 24.5%，且经过 5 h 后，催化剂的活性几乎没有衰减。

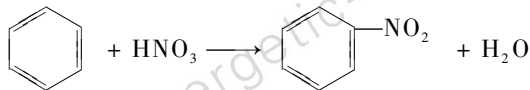
该反应的原子经济性可由反应式看出：



反应中，NO₂ 是真正的硝化剂，氧气的加入是为了使 NO₂ 得到充分利用，因为在 NO₂ 与苯的硝化反应过程中，有 1/3 的 NO₂ 变成了 NO，加入氧气可使 NO 被原位氧化成 NO₂，这样 NO₂ 的利用率有了较大提高，但仍不能达到对 NO₂ 的完全利用。要在合理的接触时间内将 NO 原位氧化成 NO₂ 以便达到对 NO₂ 的完全利用，还需要在催化剂中加入某些催化助剂。目前催化助剂的选择尚在研究之中。

3.2.2 以稀硝酸作为气相硝化剂

反应的化学计量式如下：



反应催化剂为负载在蒙脱土上的变价金属氧化物或金属阳离子。通过反应式可以看出，该反应的原子经济性很高，稀硝酸在理论上可以完全被利用。而且在工业上，稀硝酸 (60% ~ 70%) 也远比浓硝酸便宜的多。Bertea 等^[8]开发了在改进丝光沸石上用稀硝酸硝化苯的反应，在 170 °C 下硝基苯 (NB) 的选择性在 80% ~ 100% 之间，重量时空得率高达 0.6 g NB/(g cat · h)。

Sato 等^[9]将蒙脱土浸入变价金属的硝酸盐中进行离子交换处理，开发出了变价金属阳离子/蒙脱土催化剂，用以催化以稀硝酸为硝化剂时的汽相硝化反应。这种催化剂以铝、铁、锆、钛等阳离子为基本活性组分。反应时，稀硝酸和苯在常压下以氮气为载气一起通入反应器，催化剂以固定床的形式填于反应器中。氢型蒙脱土的催化活性很弱，但加入变价金属离子与其进行离子交换后，催化性能有了显著提高，提高的程度依赖于不同的金属离子。如蒙脱土与 Al³⁺ 进行离子交换后，在 160 °C 下空速为 7 500 ml/(g cat · h) 时稀硝酸的转化率可高达 93.4%，硝基苯 (NB) 的选择性高达 97.8%，重量时空得率高达 3.65 g NB/(g cat · h)。其它的金属阳离子催化剂也都表现了相当好的活性和选择性，结果列于表 3。

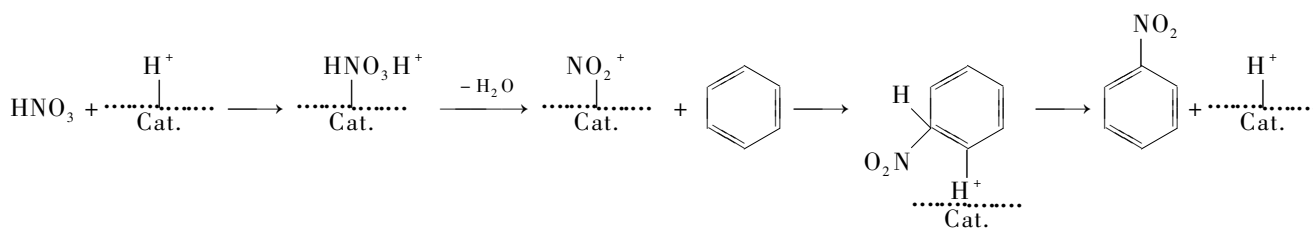
表 3 金属阳离子/蒙脱土催化剂下苯硝化的结果

Table 3 Nitration results of benzene over metal cation / monmorillonite catalyst

催化剂组成	HNO ₃ 转化率/%	NB 得率/%	NB 选择性/%	NB 重量时空得率 g NB/(g cat · h)
Zr ⁴⁺ - 蒙脱土	92.6	89.1	96.3	3.52
Fe ³⁺ - 蒙脱土	92.1	90.0	97.7	3.55
Cr ³⁺ - 蒙脱土	77.9	76.4	98.1	3.02
Al ³⁺ - 蒙脱土	93.4	91.4	97.8	3.65
Cu ²⁺ - 蒙脱土	40.4	39.0	96.7	1.54
La ³⁺ - 蒙脱土	42.1	40.8	96.8	1.61
Mn ²⁺ - 蒙脱土	52.3	51.1	97.8	2.02

注: $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 空速 = $7\ 500\ \text{ml} / (\text{g cat} \cdot \text{h})$, $\text{Bz}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.52/1.22/3.3$ (摩尔比), 得率以硝酸为基准。

反应的机理如下^[9]:



Sato 等研究发现,催化剂的活性基本上随着所使用的金属离子 - 蒙脱土的 Bronsted 酸的强度呈线性变化。反应中 NB 的选择性最高可达 99.8%, 仅有痕量的二甲苯副产物。后来他们针对催化剂活性衰减快等缺点做了进一步的改进^[10], 将上述金属氧化物用 10% 稀硫酸进一步处理后在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥, 再用 $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气进行煅烧。经处理过的催化剂的催化能力和寿命有了不同程度的提高。并经比较筛选出最为有效的催化剂是稀硫酸处理后的 $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 混合氧化物, 在原料气空速为 $1\ 500\ \text{ml} / (\text{g cat} \cdot \text{h})$ 下, 硝基苯的得率可高达 87.0%, 并且该得率能保持 528 h, 硝基苯的时空得率为 $0.72\ \text{g NB}/(\text{g cat} \cdot \text{h})$, 能满足工业生产的需要。

4 结束语

(1) 以上介绍的各种清洁硝化工艺, 最突出的优点是从根本上杜绝了浓硫酸的使用, 消除了废酸污染。

(2) 液相硝化能耗较小, 催化剂的制备技术较完善, 但除稀硝酸是廉价的硝化剂外, 其它硝化剂如五氧化二氮和有机硝酸酯等均价格不菲。液相反应大都需要另加反应介质, 使后继分离工序复杂化, 且生产能力受到安全因素的限制。

(3) 汽相硝化原料廉价易得, 选择性好, 催化剂的制备工艺也较为成熟, 而且多采用固定床反应器, 反应器的设计和模拟、放大技术也相当成熟, 相关的过程工艺研究的工作量较小, 便于利用现有的技术和设备; 将来若能有针对性地开发出反应与分离相集成的反应精

馏或催化精馏工艺, 通过有效的内部循环进一步减少副产物的产生, 降低能耗, 甚至可以达到污染物的“零排放”。目前, 国内外有关汽相硝化的理论和工艺研究相当活跃, 其中有的方法已经显示出了诱人的前景。因此, 笔者认为, 汽相硝化是具有清洁生产前景的硝化工艺。而在汽相硝化工艺中, 又以在蒙脱土上采用稀硝酸 (60% ~ 70%) 作为硝化剂, 以变价金属氧化物为催化剂进行硝化的工艺最为成熟, 原料最为廉价易得, 研究最为深入, 催化剂制备工艺最为完善, 易于实现工业化。应密切关注有关这方面的报道并着手开展相关的工作。

参考文献:

- [1] 李兴伦. 从硝化条件的佳化探讨减少三废的途径[J]. 化工环保, 1985, 5 (3): 154 - 159.
- [2] 武志林. 硝化过程清洁生产研究[J]. 化工环保, 1997, 17 (1): 40 - 43.
- [3] Chemical & Engineering News, 1996, 74 (52): 7.
- [4] Millar R W, Philbin S P. Clean Nitration: Novel syntheses of nitramines and nitrate esters by nitrodesilylation reactions using dinitrogen pentoxide (N_2O_5) [J]. Tetrahedron, 1997, 53 (12): 4371 - 4386.
- [5] Smith K, Musson A, DeBoos G. Superior methodology for the nitration of simple aromatic compounds [J]. Chem. Soc. Chem. Commun., 1996, 4: 469 - 470.
- [6] Waller F J, Barrett A M, Braddock C, et al. Hafnium (IV) and Zirconium (IV) Triflates as superior Recyclable

