

Menke 条件下甲苯的 固体酸催化选择性硝化

彭新华 吕春绪

(南京理工大学, 南京 210094)

摘要 在 Menke 条件下, 固体酸能对硝酸盐硝化甲苯的位置选择性产生影响。在所选的几种固体酸中皂土和高岭土是较好的对位选择性硝化催化剂, 能使硝化产物的对邻比率达 1.1~1.5。

关键词 固体酸 催化硝化 硝化选择性 硝基甲苯

1. 前言

一硝基甲苯是重要的含能材料、医药和染料的中间体, 它来源于甲苯的硝化, 其硝化方法普遍采用硝硫混酸硝化体系。这一硝化体系往往存在位置选择性差、副反应多、设备腐蚀和环境污染等问题^[1]。我们认为单从硝硫混酸硝化工艺上进行改进, 效果不会太好, 若效仿石油炼制工业采用固体酸催化技术则可望取得进展。1989年, Smith^[2]以大孔丝光沸石作为催化剂, 用苯甲酰硝酸酯硝化甲苯, 改善了甲苯硝化选择性, 使对邻硝化产物之比(p/o)达到 2.0。最近, 高滋等^[3]以高硅铝比的 HZSM-5 沸石作催化剂, 用浓硝酸硝化甲苯, 硝化产物对邻比率达到 0.78。我们在 Menke 条件下引入固体酸如层状粘土、分子筛和杂多酸等, 采用硝酸盐或催化剂载体硝酸盐来硝化甲苯也改善了硝基位置的选择性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Varian SP3700 气相色谱仪, OV-101 毛细管柱, FID 检测器, 柱温 170℃, 汽化和检测温度 220℃。

NaZSM-5 为金陵石油化工研究院赠品。HZSM-5 系采用离子交换法将 NaZSM-5 用 0.2mol/L 盐酸加热回流 3h, 重复交换三次, 用去离子水洗涤至无氯离子存在, 于 120℃烘干后在 540℃焙烧 4h 制得。皂土-A 由市售皂土改性制备。担载硝酸盐参考文献[4]制备。其它原料皆为市售化学纯试剂。粘土类固体酸在硝化实验前于 400℃焙烧 4h。

2.2 担载硝酸盐硝化

在置有 50ml 甲苯的三口烧瓶中加入醋酐 10ml 和担载硝酸盐 10.0g, 常温下搅拌反应至所控制的时间, 减压过滤后用少量甲苯洗涤滤饼, 滤液相继用水和 5% 的碳酸氢钠水

溶液洗涤至中性,浓缩有机相后进行色谱分析。

2.3 硝酸盐硝化

在置有 50ml 甲苯的三口烧瓶中加入 10ml 醋酐、5.0g 硝酸盐和相应量的固体酸,常温下搅拌反应至所控制的时间,其它处理方法同前。

3 结果与讨论

3.1 粘土预焙烧的催化活性的影响

为了减少粘土类催化剂载体的水分,增加其表面酸性和产生 $O_2SiO\cdot$ 型表面自由基^[5],我们在 100~600℃ 温度范围对粘土进行了预焙烧,使用其载体硝酸铜硝化以评价其催化活性,实验结果见表 1。结果表明其最佳焙烧温度在 400℃ 左右,对甲苯产生较好的对位选择性硝化催化。

表 1 催化剂预焙烧温度对甲苯硝化选择性(对/邻)的影响

Table 1 Effect of catalyst precalcine temperature on regioselectivity (p/o) in toluene nitration

催化剂	100℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
高岭土	1.2	1.2	1.9	1.9	1.8	1.7
皂土	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1
皂土-A	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1
硅藻土	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9

3.2 担载硝酸盐的影响

根据福永公寿等^[6]采用热分析技术对硝酸盐硝化活性的排序和 Cornelis 等^[7]利用 13 种硝酸盐硝化甲苯的结果,我们选择了常见的八种硝酸盐,以改性皂土作其载体催化剂硝化了甲苯,反应时间 13h,实验结果见表 2。由表 2 可见担载硝酸铜表现出较好的硝化活性和选择性。

表 2 担载硝酸盐硝化甲苯的结果

Table 2 Nitration results of toluene by clay-supported nitrates

担载硝酸盐	Cu(Ⅰ)	Zn(Ⅰ)	Cn(Ⅰ)	Fe(Ⅲ)	Co(Ⅱ)	Ni(Ⅱ)	Al(Ⅲ)	Bi(Ⅲ)
p/o	1.2	0.9	1.0	0.9	1.1	0.9	1.1	0.8
得率/(%)	70	76	47	53	35	37	28	30
(o+m+p)								

3.3 固体酸种类的影响

尝试了目前应用较活跃的固体酸,考虑硝化工艺的简单性,采用 2.3 硝化方法,将其分散在反应体系中用硝酸铜硝化了甲苯,实验结果见表 3。从表 3 可见皂土和高岭土具有较好的催化选择性。

表3 不同的固体酸对甲苯硝化的影响

Table 3 Effect of different solid acid on the nitration of toluene

固体酸	用量/(g)	反应时间/(h)	p/o	得率/(%) (o+m+p)
磷酸钠	0.5	7	0.9	49
皂土-A	5	12	1.1	70
皂土	5	13	1.0	63
硅藻土	5	13	0.8	47
高岭土	5	13	1.5	60
人造沸石	1.3	9	0.8	55
NaZSM-5	0.5	9	0.8	52
HZSM-5	0.5	9	0.9	53

3.4 溶剂对甲苯选择性硝化反应的影响

在上述催化硝化甲苯时,我们也探索了除甲苯以外部分溶剂的影响,在所尝试的几种溶剂如正己烷、环己烷、四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷、1,2-二氯甲烷以及乙腈等溶剂中,四氯化碳表现出较好的溶剂特性,与Smith^[2]研究相关反应时的结论一致。

4 结 论

层状硅铝酸盐对甲苯位置选择性硝化能产生积极影响,表现在能使硝化产物的对邻比达1.1~1.5。另外硝化反应条件温和(室温下反应),未发现多硝化、氧化现象,通过简单的分离操作,即可得到所需产物,因此开发资源丰富和极其廉价的粘土固体酸应用于芳烃硝化,具有潜在作用。目前改性粘土用于硝化是我们正在研究的内容。

参 考 文 献

- 1 Schofield K. Aromatic Nitration. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
- 2 Smith K, Fry K, Butter M, Nay B. Para-Selective Mononitration of Alkylbenzenes under Mild Conditions by Use of Benzoyl Nitrate in the Presence of a Zeolite Catalyst. Tetrahedron Lett., 1989, 30:5333
- 3 高滋, 杨晓波, 高光晔. 固体酸催化剂上的甲苯硝化反应. 催化学报, 1994, 15:474
- 4 Laszlo P. Preparative Chemistry Using Supported Reagents. London: Academic Press, 1987.
- 5 Laszlo P. Catalysis of Organic Reaction by Inorganic Solids. Pure & Appl. Chem., 1990, 62: 2027
- 6 福永寿公, 木村允. 硝酸金属塩と無水酢酸による芳香族化合物のニトロ化. 日本化学会誌, 1973 (7):1306

7. Cornelis A, Delaude L, Gerstmans A, Laszlo P. A Procedure for Quantitative Regioselective Nitration of Aromatic Hydrocarbons in the Laboratory. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29:5909

REGIOSELECTIVE NITRATION OF TOLUENE WITH SOLID ACIDS AS CATALYSTS UNDER MENKE CONDITIONS

Peng Xinhua Lü Chunxu

(*Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

ABSTRACT Toluene is mononitrated under Menke conditions by use of metallic nitrates in the presence of solid acids. Among the solid acids tested the layer-form aluminosilicate appears to be an optimum catalyst, because of its good para selectivity, resulting in a para-to-ortho ratio of 1.1~1.5 in the mononitration products of toluene.

KEYWORDS solid acid, catalytic nitration, selectivity, nitrotoluene.