

改性分子筛对甲苯一段硝化产物的影响

蔡春 吕春绪

(南京理工大学, 南京 210014)

摘要 用铁、镁对 NaZSM-5 分子筛进行改性, 并将改性分子筛用作硝硫混酸对甲苯进行一段硝化反应的催化剂, 可以使产物中对硝基甲苯的单程收率提高约 10%。

关键词 硝化 对硝基甲苯(p-MNT) 分子筛

1 引言

工业上用硝硫混酸对甲苯进行的一段硝化反应中, 产物的异构体分布为邻硝基甲苯(o-MNT) 58~59%, 对硝基甲苯(p-MNT) 36~38%, 间硝基甲苯(m-MNT) 4~5%, p-MNT 的单程反应收率在 35% 左右。但在实际生产中, 由于 p-MNT 作为有机中间体有其更广泛的用途, 所以研究寻找能应用于工业上的降低产物邻对异构体比例(以 o/p 表示)的方法很有意义。例如将分子筛引入到一元取代苯的硝化反应中, 起到了一定的择形催化作用^[1,2], 但在甲苯的硝化中, 由于采用苯甲酰硝酸酯作硝化剂, 因而不能直接用于工业生产。笔者曾对分子筛 NaZSM-5 分别用铁和镁进行改性处理制备出催化剂 I 和 II, 结合工业生产的实际, 将它们应用于硝硫混酸对甲苯进行的一段硝化反应中, 以提高硝化产物中 p-MNT 的生成比例, 取得了明显的效果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

PHI-5300X 光电子能谱(ESCA 系统): 标准 X 射线管, 阳极材料为 Mg, 能量 1253.6eV, 功率 250W, 电压 15.0kV, 功函 4.2eV。

D/max-γ C 型转靶 X 射线衍射仪: 铜靶, 管压 40kV, 管流 50mA, 狭缝 DS 1, RS 0.15, SS 0.1, 扫描速度 3°/min。

SP3700 型气相色谱仪: SE-30 弹性石英毛细管柱, 测试温度 INJ 210℃, COL 190℃, DET(FID) 230℃, 气体流量 N₂ 30cm³/min, H₂ 30cm³/min, 空气 280cm³/min, 柱前压 82.7kPa。

分子筛硅铝比为 200; 硝酸, 浓度 90%, 工业品, 其余均为分析纯试剂; 硫酸浓度 98%。

2.2 实验方法

I 型及 II 型催化剂的制备及硝化操作已作过报导^[4]。

催化剂的再生: 反应后的滤饼以 CH_2Cl_2 和水洗后, 再以 50ml 丙酮分两次洗, 烘干后置于马弗炉中活化。

3 结 果

3.1 I 型催化剂与常用多孔物质的催化效应对比

使用 I 型催化剂, 经过优化, 反应条件为: 40ml CCl_4 为溶剂, 10ml 甲苯, 20ml 98% 硫酸为底酸, 铁、镁混合改性的分子筛(硅铝比 200)为催化剂, 其用量为 10g, 反应温度低于 0°C , 混酸由 6ml 90% HNO_3 和 30ml $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 20\% \text{SO}_3$ 组成, 结果见表 1。相同反应条件下, 在反应体系中加入其它多孔物质作为催化剂所得反应产物的结果见表 2。

表 1 I 型催化剂对硝化反应产物的影响

Table 1 Effect of type I catalyst on products of nitration

实验号	o/p	甲苯转化率/(%) ¹⁾	p-MNT 单程转化率/(%) ²⁾
1	0.35	97.4	71.6
2	0.28	98.3	76.3
3	0.31	98.7	74.8
4	0.25	95.4	75.8
5	0.32	99.6	74.9

注: 1) 甲苯转化率 = 已反应甲苯量/甲苯总量。

2) p-MNT 单程转化率 = p-MNT 产物分数 × 甲苯转化率。

表 2 常用多孔物质对硝化反应产物的影响

Table 2 Catalyst effect of conventional porous materials on products of nitration

多孔物质	o/p	甲苯转化率/(%)	p-MNT 单程转化率/(%)
活性炭	1.28	85	36.3
薄层硅胶	1.32	91	38.2
高岭土	1.34	89	37.0
硅藻土	1.29	92	39.2
NaZSM-5	1.36	93	38.4

由表 1 与表 2 可知: 改性分子筛的催化作用是极其明显的。在此, 必须指出: 使用 I 型催化剂能显著地提高产物中 p-MNT 的生成比例, 但由于反应所用溶剂量较大, 且须在低温下进行, 因而与现行生产工艺仍有较大的差距。

3.2 I 型催化剂与常用多孔物质的催化效应对比

I 型催化剂可以弥补 I 型催化剂在反应温度及溶剂方面的不足。在冰水浴冷却条件下, 往 50ml 甲苯、10g I 型催化剂、50ml 98% H_2SO_4 为底酸组成的混合体系中滴加 25ml 90% HNO_3 和 40ml 98% H_2SO_4 组成的混酸, 控制温度不高于 30°C , 加完后在 50°C 下保温 30min, 过滤, 分离出有机相, 得反应产物, 结果见表 3。同样条件下多孔物质存在时的反应结果见表 4。

表 3 II 型催化剂对硝化反应产物的影响

Table 3 Effect of type I catalyst on products of nitration

催化剂	o/p	甲苯转化率/(%)	p-MNT 单程转化率/(%)
Fe-ZSM-5	0.90	98	51.6
Mg-ZSM-5	1.09	92	44.0
Mg-Fe-ZSM-5	0.82	86	47.1
HZSM-5	1.12	100	47.3

表 4 常用多孔物质对硝化反应产物的影响

Table 4 Catalyst effect of conventional porous materials on products of nitration

多孔物质	o/p	甲苯转化率/(%)	p-MNT 单程转化率/(%)
活性炭	1.34	87	36.2
薄层硅胶	1.38	92	37.6
高岭土	1.44	91	36.3
硅藻土	1.37	92	37.8
NaZSM-5	1.48	93	36.5

比较表 3 和表 4 的 p-MNT 单程转化率可以看出,在接近现行的硝化工艺条件下,改性分子筛的催化效果也明显优于常用的多孔物质,而以 Mg-Fe-ZSM-5 为催化剂时,o/p 值为 0.82,催化效果最好。

为了适合工业应用的要求,研究了催化剂的使用次数对 p-MNT 单程收率的影响。以铁、镁混合改性的分子筛为例,甲苯 50ml,硝酸用量过量 10%,底酸的量为使反应体系能均匀搅拌为宜,混酸以硝酸和硫酸以 5:8 的体积比配制,反应物过滤后,滤饼用 100ml CH_2Cl_2 和 50ml 水洗,收集有机相,处理至中性,蒸出 CH_2Cl_2 后,用气相色谱分析,结果见表 5。

表 5 I 型催化剂 Mg-Fe-ZSM-5 使用次数与 p-MNT 收率的关系

Table 5 Relationship between the use times of type II catalyst Mg-Fe-ZSM-5 and the yield of p-MNT

使用次数	1	2	3	4	5	无催化剂
甲苯转化率/(%)	95.1	96.0	95.3	96.1	95.41	96.3
p-MNT 单程转化率/(%)	51.2	50.7	48.2	45.3	45.8	36.0
一硝产物重量/(g)	58.4	57.2	58.7	57.6	58.9	60.2
理论重量/(g) ¹⁾	60.8	61.4	61.0	61.5	61.1	61.6
产物收率/(%) ²⁾	96.0	93.2	96.2	93.7	96.4	97.7
p-MNT 单程收率/(%) ³⁾	49.2	47.3	46.4	42.4	42.4	35.2
产物中二硝基物含量/(%)	0.72	0.93	0.58	0.81	0.69	0.76

注:1) 理论产物重量=64×甲苯转化率(64 为 50ml 甲苯完全一段硝化时产物重量)。

2) 产物收率=实际得到一硝产物重量/理论产物重量。

3) p-MNT 单程收率=p-MNT 单程转化率×产物收率。

由表 5 可知:与不用催化剂相比,催化剂前两次使用可以使 p-MNT 单程收率提高

10%以上,多次使用催化剂活性有所降低,但分子本身的骨架未被破坏,可能是后处理过程中造成了分子筛活性位的减少。至于经过处理后的分子筛的硅铝骨架的变化,曾作过详细分析^[5],在此不再赘述。

3.3 废酸的利用

反应混合物经过滤后,分离出有机相和酸相,酸相中大部分为硫酸,可转移至下一步反应作底酸使用。采用 40ml 废酸和 10ml $H_2SO_4 \cdot 20\%SO_3$ 作底酸的反应结果见表 6。

表 6 废酸利用对硝化产物的影响

Table 6 Influence of waste acid reuse on the nitration products

实验号	1	2 ¹⁾	3 ²⁾
甲苯转化率/(%)	95.8	95.4	94.3
p-MNT 单程转化率/(%)	50.2	50.3	46.1
一硝产物重量/(g)	57.8	57.9	57.4
理论重量/(g)	61.3	61.1	60.4
产物收率/(%)	94.3	94.8	95.0
p-MNT 单程收率/(%)	47.2	47.7	43.8
产物中二硝基物含量/(%)	0.86	0.74	0.72

注:1) 套用 1 反应废酸。

2) 套用 2 反应废酸及催化剂。

4 结 论

4.1 采用 I 型催化剂时,p-MNT 的单程转化率有明显提高,但其反应条件要求亦高,与现行工艺条件相距甚远,因而工业应用前景受到了影响。

4.2 采用 II 型催化剂时,p-MNT 的单程转化率亦有较大提高,与不用催化剂相比,其收率可提高 8~10%,且反应条件缓和,与现行生产工艺条件相近,催化剂还可重复使用,废酸可套用作底酸,工业上应用前景广阔。

4.3 与现行工业上生产一硝基甲苯所用的混酸相比,该工艺条件下的 DVS 值较大,硝化能力强,亦易产生二段硝化,为减少二硝基化合物的生成,操作上以将混酸慢慢滴加到苯中为佳。

参 考 文 献

- 1 Smith K, et al. Tetrahedron Lett., 1989, 30(39): 5333.
- 2 古谷方彦, 中岛齐. 公开特许公报, 1988, 昭 63-225339.
- 3 蔡 春, 吕春绪, 金序兰. 兵工学报(火化工分册), 1994(1): 9.
- 4 蔡 春, 吕春绪, 金序兰. 火炸药, 1995, (1): 4.
- 5 蔡 春, 吕春绪. 应用化学, 1995, 12(4): 41~42.

EFFECTS OF MODIFIED ZEOLITE ON MONONITRATION PRODUCTS OF TOLUENE

Cai Chun · Lü Chunxu

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014)

ABSTRACT The surface of zeolite NaZSM-5 were modified by using Fe and Mg respectively, and catalysts of type I and II were obtained therefrom. In mononitration of toluene with nitric-sulfuric acid mixture in the presence of I or II, p-mononitrotoluene in the nitration products could increased 10%. The experimental results and the effect of catalyst I and II are discussed, compared with the conventional porous materials.

KEYWORDS nitration, p-mononitrotoluene, zeolite.

Short Communication

FIRE EXPLOSION AND SAFETY

Ikuo Fukuyama

(Research Institute for Safety Engineering, P.O. Box 104 Tokyo, Japan)

- ☆ Explosion Accident of a Big Tanker at Genova, Italy; Y. Naito
- ☆ Explosion Accident of a Tank Car at Herborn, Germany; Y. Naito
- ☆ Explosion Accident at Phillips Petroleum's Plant in USA; I. Fukuyama
- ☆ Accident Succeed Information of Phillips Petroleum Co.; T. Touya
- ☆ What I Have Learnt from my Experience of the San Francisco Earthquake; K. Yamaguchi
- ☆ Explosion Accident at Benzoylperoxide Manufacturing Plant; I. Fukuyama
- ☆ Examples of Building Fires in Japan; T. Touya
- ☆ Forecasting the Dangers of Reactive Substances; S. Morisaki
- ☆ Spontaneous Ignition; T. Ogawa
- ☆ Prevention of Dust Explosion and Localization of Disaster; H. Sakamoto
- ☆ Safety Measures Against Electrostatic Hazards in Liquid Operations; T. Haga
- ☆ Development of Gas Leak Detection and New Alarm System; T. Shigemori
- ☆ Spill Control and Fire Fighting of Chlorosilanes; H. Yamaguchi
- ☆ "Safety in Cryogenics" and Prof. Dr. Kamerlingh Onnes in Leiden; K. Hashii
- ☆ Intrinsic Safety Type of Explosion-Protected Electrical Equipment; N. Niinuma
- ☆ Fireball; K. Hasegawa
- ☆ Evacuation and Smoke Control in Building Fire; I. Kasahara
- ☆ Simulation for Training in Operation of Oil Refining Plant; T. Hayano
- ☆ Safety Measure for Petroleum Coke Burning Boiler; N. Gotoh