Vol. 14, No. 4 August, 2006

文章编号:1006-9941(2006)04-0252-05

纳米固体酸催化一硝基氯苯区域选择性合成

奚立民^{1,2},杨亦文²

(1. 台州职业技术学院生物与化学工程系,浙江 台州 318000;
 2. 浙江大学二次资源化工国家专业实验室,浙江 杭州 310027)

摘要:采用纳米化学技术制备了新型的纳米复合固体超强酸催化剂 Fe_2O_3/SO_4^{2-} ,并用 XRD、TEM 进行了表征。 结果表明:所研制的 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 催化剂为晶态纳米粒子,平均粒径为 40 nm,分散性较好;以 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 为催化 剂时,氯苯硝化的区域选择性和活性提高。最佳反应条件为:催化剂活化温度 600 ℃,反应温度 50 ℃, n(硝酸)/n(氯苯) = 3.5, m(氯苯)/m(催化剂) = 20,反应时间 6 h,产物收率为 78.7%,对位一硝基氯苯与邻位一硝基氯苯之比(P/O)可达 4.8。

关键词:物理化学;催化;纳米固体超强酸;一硝基氯苯;选择性硝化
 中图分类号:0643.3;TJ55
 文献标识码:A

1 引 言

硝基氯苯是含能材料、医药、农药和染料等重要的 中间体,它来源于氯苯的硝化。目前硝基氯苯的工业 制备多数采用硝硫混酸硝化技术^[1],但是该法无选择 性,硝化产物中对/邻硝基氯苯之比一般在2.0左右, 与市场需求比例不相适应,而且会产生较多的废酸和 废水,环境污染严重。近年来,作为芳烃选择性氯 化^[2]和硝化^[3,4]的固体酸催化剂不断被开发,与传统 的混酸硝化工艺相比,既可提高催化活性和选择 性^[5,6],又可消除污染,并且该催化剂再生后能重复使 用,具有环保和经济双重意义^[7,8]。

 M_xO_y/SO_4^{2-} 型固体超强酸是很有应用前景的绿 色工业催化剂^[7,9,10]。近年开发的基体粒度小,比表面 积大的 M_xO_y/SO_4^{2-} 型纳米固体超强酸,在利用其强酸 度和强催化活性来提高反应收率方面已有报道^[11,12], 但是在利用其固体表面不对称性和纳米孔道特殊立体 性来提高选择性催化方面未见报道。为此,本文以乙 二醇作分散剂,采用溶胶-凝胶法制备了纳米复合固体 超强酸 Fe_2O_3/SO_4^{2-} ,并用 XRD、TEM 进行了表征,同 时考察了其在氯苯硝化反应中的选择性和催化活性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

SP-6800A 气相色谱仪(FID 检测器、OV-17 不锈钢

收稿日期: 2006-03-17; 修回日期: 2006-04-30

色谱柱); SX₂ 马弗炉; DZF-6050 恒温真空干燥箱; 日本理学 D/MAX-RBX 射线衍射仪,Cu K_αλ = 0.154 nm; 日本电子 TEM-2000EX 透射电子显微镜; 北京分析仪 器厂 ST-03 比表面测定仪。

氯苯、硝酸、硫酸、氨水、无水氯化钙、硝酸铁为分 析纯(AR),上海试剂公司;无水乙醚、正丁醇、乙二醇 为化学纯(CP),上海试剂公司。

2.2 催化剂的制备

在参照文献[13]的基础上,改用溶胶-凝胶法制备 催化剂。具体制备方法是:将 26 g 硝酸铁溶于 200 mL的水中,加入一定量的乙二醇,边搅拌,边滴入 28%氨水溶液,一直到溶液的 pH 至 9 左右,陈化6 h, 制得Fe(OH)₃溶胶。然后把溶胶溶于 8 倍的正丁醇中 进行共沸蒸馏,蒸出胶体内水分子。直至体系温度升 至正丁醇的沸点 117 °C,使胶内水分被完全脱除,继续 在该温度下回流 12 h 后停止加热,蒸干,干燥后分成 两部分,一部分用 0.5 mol·L⁻¹的 H₂SO₄ 溶液按 12 mL·g⁻¹的比例浸渍 1 h,过滤,红外灯下烘干后研 细,与另一部分一起(分装)放入马弗炉焙烧 6 h,制成 纳米固体超强酸 Fe₂O₃/SO₄²⁻和纳米氧化物 Fe₂O₃,最 后均放入干燥器中保存。

催化剂酸强度用 Hammett 指示剂 2,4-二硝基甲苯 ($H_0 = -13.75$)、2,4-二硝基氟苯($H_0 = -14.52$)的变 色反应测定,测试结果表明:该催化剂能使 2,4-二硝 基甲苯指示剂显著变色,使 2,4-二硝基氟苯变色,所 以,该催化剂的酸强度 $H_0 < -14.52$,具有很强的酸 性^[14]。

基金项目:浙江省教育厅科研计划项目(20040109)

作者简介:奚立民(1957 -),男,副教授,硕士,从事工业催化和有机合成的研究与教学。e-mail: lmxiin@ sina.com

2.3 催化剂的表征

对所制得的钠米固体超强酸 Fe₂O₃/SO₄²⁻和纳米 Fe₂O₃样品进行 X 衍射分析,结果如图 1 所示。图 2 是两种样品在透射电镜显微下的 TEM 照片。





图 2 Fe₂O₃(A)和 Fe₂O₃/SO₄²⁻(B)的透射电镜图 Fig. 2 TEM of Fe₂O₃(A) and Fe₂O₃/SO₄²⁻(B)

2.4 催化合成一硝基氯苯

在装有冷凝器和电加热套控温的 250 mL 四口烧 瓶中加入一定量的纳米固体超强酸 Fe₂O₃/SO₄²⁻和 0.5 mol氯苯,升温至一定温度,缓慢滴加浓硝酸溶液, 滴加完毕后调节反应温度并搅拌。搅拌速率为 500 r·min⁻¹。反应结束后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 pH = 7,再用无水 CaCl₂ 干燥,过滤, 常压蒸馏后得产物。产物以硝基氯苯作内标物用气相 色谱分析。根据分析结果计算产物收率和 P/O 比。



3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构

由 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 和 Fe_2O_3 的 XRD 谱图(见图 1)可看 出,未加入 SO_4^{2-} 的 Fe_2O_3 在 2 θ 为 32°和 49°附近 Fe_2O_3 晶体的衍射峰较明显,此时样品有很好的 Fe_2O_3 晶相。 经 H_2SO_4 溶液处理后,与 Fe_2O_3 相比 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 的衍射谱峰明显减弱,衍射峰的位置出现宽化现象。 表明 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 为不完整的晶态超微粒子。说明 SO_4^{2-} 的存在可以阻止晶相成长,使粒度更加细化。

由 TEM 照片(见图 2)统计的 $Fe_2O_3 \ \pi Fe_2O_3/SO_4^{2-}$ 的平均粒径分别为 65 nm 和 40 nm,均属于纳米材料 范畴,但 SO_4^{2-} 的引入使颗粒更加细化,在透射电子显 微实验中得到了进一步的证实。从透射电镜中还可看 到 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 颗粒的二次团聚性要比 Fe_2O_3 颗粒 小,晶体颗粒更清晰,有明显边界,分散性也更好, 因此 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 颗粒的比表面积要比 Fe_2O_3 颗粒的 比表面积大得多,这与 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 的比表面积为 118 m² · g⁻¹, Fe_2O_3 的比表面积为 40 m² · g⁻¹的测定 结果一致。

3.2 催化剂的活性

3.2.1 固体酸类型对硝化的影响

许多固体酸对氯苯硝化都有一定的催化活性。文 献[15~17]分别研究了SO₄²⁻/WO₃-ZrO₂、Y 型分子筛 和SO₄²⁻/TiO₂-ZrO₂催化剂对氯苯的催化性能,根据 该三篇文献报道及本实验结果,列出了以下四种固体 酸作为催化剂用硝酸硝化氯苯时的产物收率和 P/O 比,结果见表1。

表 1	不同固体酸对氯苯选择性硝化的影响
Fable 1	Effect of various solid acids on regioselective
	nitration of chlorobenzene

solid acid	SO4 ²⁻ /	1: V	SO4 ²⁻ /	$\rm nano-Fe_2O_3/$
	WO_3 - ZrO_2	zeolite Y	${\rm TiO}_2\operatorname{-ZrO}_2$	SO4 ²⁻
P/0	3.3	5.3	3.4	4.8
yield/%	55.8	54	70.2	78.7

从表1可见,若从收率和 P/O 比两个结果综合考虑,纳米 Fe₂O₃/SO₄²⁻催化剂的催化性能最佳。收率较高可能是由于纳米催化剂表面硫含量高,酸量较大; 而选择性提高可能是纳米孔道中的孔壁对反应底物和 催化剂的空间限域所致^[18]。

3.2.2 催化剂再生对活性的影响

在 n (硝酸)/n (氯苯) = 3.5 、m (氯苯)/m (催化 剂) = 20、反应温度为 50 ℃、反应时间为 6 h 的相同硝 化条件下,经过 600 ℃ 焙烧的 Fe₂O₃/SO₄²⁻ 催化剂在 第一次使用时,收率和选择性都较高。将反应后的催 化剂直接在 600 ℃ 重烧 6 h 再生,产物收率和 P/O 比 随再生次数的变化情况见表 2。

表 2 催化剂再生次数对催化活性的影响 Table 2 Effect of regeneration frequency of catalyst on catalytic activity

regeneration frequency	0	1	2	3	4	5	6	7
P/0	4.8	4.9	4.6	4.7	4.8	4.6	4.2	3.5
yield/%	78.7	77.1	74.0	69.5	63.4	56.2	53.0	49.8

从表2可知,硝基氯苯的收率随再生次数增加而 下降;产物的 P/O 比在前5次再生时几乎不变,但自 第6次再生后,P/O 比开始下降。

3.2.3 培烧温度对催化剂活性的影响

在其它硝化条件相同的情况下,考察不同温度焙 烧催化剂对硝化反应的影响,结果见表3。

表 3 焙烧温度对催化剂活性的影响

Table 3 Effect of calcination temperature on the catalytic activity

calcination temperature/℃	450	500	550	600	650	700
P/0	4.9	4.6	4.7	4.8	4.4	4.75
yield/%	66.9	71.9	74.5	78.7	74.4	69.6

表3结果表明,随着焙烧温度升高,P/O比值基本 不变,说明焙烧温度的改变对酸中心的酸强度无显著 影响;但焙烧温度对收率产生显著影响,焙烧温度在 600℃时催化活性最好,这可能是由于 600℃ 焙烧的 催化剂比表面最大,表面硫含量最高,因而酸量最大的 缘故。当焙烧温度过高,可能会使表面硫含量减少,酸 量损失,导致收率降低。因此,催化剂的最佳焙烧温度 是 600℃。

3.2.4 反应温度对活性的影响

在其它硝化条件与 3.2.2 相同的情况下,不同反 应温度对催化活性的影响结果见表 4。

农事 及应应反对催化但任时影响	₹对催化活性的影响	反应温度对	表 4
-----------------	-----------	-------	-----

Table 4 Effect of reaction temperature on catalytic ac	tivity
--------------------------------------------------------	--------

		A	1-1	
reaction temperature/ ${}^\circ\!\!{\rm C}$	20 30	40 50	60	70
P/0	4.3 4.5	4.7 4.8	4.9	4.6
yield/%	75.6 77.8	78.5 78.7	78.4	78.0
00		0		

表4结果表明,反应温度对氯苯硝化反应的催化 活性和选择性影响均不大,反应在50℃下进行时,硝 化产物收率达最大,而 P/O比与60℃时差别很小,考 虑到节约能源,选择50℃为最适宜反应温度。

3.2.5 反应时间对催化活性的影响

在其它硝化条件与 3.2.2 相同时,不同反应时间 对氯苯选择性和催化活性的影响结果见表 5。

表 5 反应时间对催化活性的影响 Table 5 Effect of time on catalytic activity

reaction time/h	2	4	6	8	10
P/0	3.7	4.4	4.8	4.5	4.0
yield/%	75.1	77.9	78.7	78.9	79.0

表5反映出随着反应时间延长,收率提高,但6h 后变化很慢;而P/O比先升后降。因为,随着反应时 间的延长,硝化反应趋于平衡,产物收率逐渐稳定;但 反应时间过长,生成的对硝基氯苯可能比邻硝基氯苯 更容易转化成多硝基氯苯,引起P/O比值下降。因 此,选取反应时间为6h最宜。

3.2.6 催化剂用量对硝化反应的影响

在其它硝化条件与 3.2.2 相同时,催化剂用量对 氯苯选择性和催化活性的影响结果见表 6。

表6 催化剂用量对硝化反应的影响

Fable 6	Effect	of	the	catalyst	amount	on	nitration	reaction

m(chlorobenzene)/m(catalyst)	5	10	15	20	25	30	35
P/0	3.7	4.2	4.6	4.8	4.7	4.8	4.9
yield/%	66.4	71.0	75.9	78.7	78.8	78.5	78.9

表 6 表明,当催化剂用量在 m (氯苯)/m (催化剂)为 5 ~ 20 时,选择性和收率呈上升趋势,但当 m (氯苯)/m (催化剂)在 20 以上时,选择性和转化率 几乎无变化。因此,应控制氯苯与催化剂的质量比为 20 最为合适。

3.2.7 酸与氯苯摩尔比对氯苯硝化的影响

在其它硝化条件与 3.2.2 相同时, 酸与氯苯摩尔 比对氯苯硝化的影响结果见表 7。 5 0

表 7 酸与氯苯摩尔比对氯苯硝化的影响 Table 7 Effect of *n*(nitric acid)/*n*(chlorobenzene)

on chlorobenzene nitration n(nitric acid)/n(chlorobenzene) 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5

<i>n</i> (mille acid)/ <i>n</i> (cillorobelize	nc) 2.0	2.5	5.0	5.5	4.0	ч. 5	5.0
P/0	4.3	4.6	4.7	4.8	4.2	3.4	2.9
yield/%	64.0	69.1	75.2	78.7	79.1	79.4	79.5

由表7可见,硝基氯苯收率随硝酸相对量加大而 增大,但是增速减缓;同时,随着硝酸相对量加大, P/O比减少。从硝化反应的可逆性考虑,n(硝酸)/n (氯苯)比值大显然有利于氯苯的转化,当该比值过大 时,可能是整个体系中的溶液量增加,氯苯浓度下降影 响产物收率,若用发烟硝酸作原料可以减少该影响,同 时,生成的多硝基氯苯使 P/O 比减少。从兼顾催化活 性和选择性两者考虑,选择 n(硝酸)/n(氯苯)=3.5 时氯苯硝化效果最佳。

4 结 论

(1) 以乙二醇作分散剂,采用溶胶-凝胶法可以制 备出纳米复合固体超强酸。

(2)本试验制备的催化剂为不完整的晶态纳米粒 子,平均粒径为40 nm,分散性好,比表面积118 m² · g⁻¹, 酸量大,酸强度高,催化氯苯硝化反应的活性和对位选 择比一般固体超强酸高。

(3) 600 ℃ 焙烧 6 h 所制得的催化剂对一硝基氯
苯合成的催化活性和区域选择性最好,通过试验,寻找出一硝基氯苯的最佳合成工艺条件:反应温度 50 ℃, n (硝酸)/n (氯苯) = 3.5,m (氯苯)/m (催化剂) =
20,反应时间 6 h,收率达 78.7%, P/O 比达 4.8。

参考文献:

- [1] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1993.
- [2] Singh A P, Kumar S B, Paul A, et al. Selective para-chlorination of toluene using zeolite catalysts [J]. J Catal, 1994, 147: 360 - 363.
- [3] 程广斌,侍春明,彭新化,等、钼磷酸催化下甲苯的选择性硝化
 [J]. 含能材料,2004,12(2):110-112.
 CHENG Guang-bin,SHI Chun-ming, PENG Xin-hua, et al. Selective

nitration of toluene with nitric acid in the presence of phosphomolybdic acid catalysts [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2004, 12(2): 110-112.

- [4] Germain A, Akouz T, Figueras F. Vapour-phase aromatic nitration with dinitrogen tetroxide over solid acids [J]. J Catal, 1994, 147: 163 – 170.
- [5] Long R Q, Yang R T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Fe³⁺-pillared clay catalysts[J]. J Catal, 1999, 186: 254-268.

- [6] Corndis A, Delaude L, Gerstmans A, et al. A procedure for quantitative nitration of aromatic hydrocarbons in the laboratory [J]. Tetrahedron Lett, 1988, 29(46): 5909 - 5912.
- [7] Yang H, Lu R, Zhao J Z, et al. Sulfated binary oxide solid superacids
 [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80: 68 72.
- [8] Romannikov V N, Ione K G. The peculiarities of the ethylation of toluene and benzene on modified Beta zeolites [J]. J Catal, 1994, 146: 211-217.
- [9] 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.
- [10] Yadav G D, Thathagar M B. Esterification of maleic acid with ethanol over cation exchange resincatalysts [J]. Reactive & Functional Polymers, 2002, 52: 99 - 110.
- [11] 熊国宣,范丛斌,许文苑,等. 纳米固体超强酸SO₄²⁻/Fe₂O₃ 的催 化性能[J]. 化工学报,2005,56(5):875-878.
 XIONG Guo-xuan,FAN Cong-bin,XU Wen-yuan, et al. Catalytic performance of SO₄²⁻/Fe₂O₃ nanosolid superacid[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering,2005,56(5):875-878.
- [12] 战瑞瑞,奚洪民,张荣昌,等. 纳米固体超强酸SO₄²⁻/ZrO₂-SiO₂ 的研究[J]. 分子科学学报,2004,20(1):16-22.
 ZHAN Rui-rui,XI Hong-min,ZHANG Rong-chang, et al. Studies on SO₄²⁻/ZrO₂-SiO₂ nanosolid superacid systems[J]. Journal of Molecular Science,2004,20(1):16-22.
- [13] 林德娟, 沈水发, 潘海波, 等. 纳米复合固体超强酸 SO₄²⁻/CoFe₂O₄ 的制备和表征[J].无机化学学报, 2000, 16(5):757-762.

LIN De-juan, SHE Shui-fa, PAN Hai-bo, et al. Preparation and characterization of nano solil superacid $SO_4^{2-}/CoFe_2O_4$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, 16(5): 757-762.

- [14] 于世涛,宋湛谦. SO₄²⁻/M_xO_y 固体超强酸的研究进展[J]. 化工 科技,2000,8(4):60-64.
- YU Shi-tao, SONG Zhan-qian. The development of solid superacids [J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2000, 8(4): 60 – 64.
- [15] 程广斌,吕春绪. SO₄²⁻/WO₃-ZrO₂ 催化剂上硝基氯苯的区域选择性合成研究[J]. 含能材料,2002,10(4):168-170.
 CHENG Guang-bin,Lü Chun-xu. Study on regioselective synthesis of mononitrochlorobenzene on SO₄²⁻/WO₃-ZrO₂ catalysts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(Hanneng Cailiao),2002,10(4):168-170.
- [16] 赵志换,范济民,王志忠. 氯苯硝化反应用固体酸催化剂的制备
 [J]. 工业催化,2005,13(7):56-59.
 ZHAO Zhi-huan,FAN Ji-min,WANG Zhi-zhong. Preparation of solid acid catalyst for nitration of chlorobenzene [J]. Industrial Catalysis, 2005,13(7):56-59.
- [17] 程广斌, 吕春绪, 彭新华. 一硝基氯苯的区域选择性合成研究(I)硝酸硝化[J]. 应用化学,2002,19(3):271-275.
 CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, PENG Xin-hua. Regioselective synthesis of mononitrochlorobenzene (I) nitration with nitric acid[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*,2002,19(3):271-275.

能材料

[18] Baleizao C, Gigante B, Garcia H, et al. Chiral vanadyl Schiff base complex anchored on silicas as solid enantioselective catalysts for formation of cyanohydrins: Optimization of the asymmetric induction by support modification [J]. Journal of Catalysis, 2003, 215(2): 199-207. erials.0

Regioselective Synthesis of Mononitrochlorobenzene with Nanosolid Acid Catalyst

XI Li-min^{1, 2}, YANG Yi-wen²

(1. Departement of Biological and Chemical Engineering, Taizhou Technical College, Taizhou 318000, China;

2. National Laboratory of Secondary Resources Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The new nanosolid superacid Fe_2O_3/SO_4^2 was prepared by using nanometer chemical technology. Samples were characterized by XRD and TEM. The results show that Fe_2O_3/SO_4^{2} is superfine solid belonging to nanocrystal and its average size is 40 nm with good distribution. The regioselection and activity of chlorobenzene nitration was raised, when the nanosolid superacid $\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{4}/\mathrm{SO}_{4}^{2-}$ was taken as the catalyst. The optimum reaction conditions were found out. Thus activated temperature of catalyst was 600 °C, the reaction was carried out at 50 °C for 6 h with n(nitric acid)/n(chlorobenzene) equalling to 3.5 and m(chloroben-)zene)/m(catalyst) equalling to 20 to get the yield of 78.7%, the ratio between para- and ortho-mononitrochlorobenzene(P/O) reaching up to 4.8.

Key words: physical chemistry; catalysis; nanosolid superacid; mononitrochlorobenzene; regioselective nitration

(上接247页)

Controlling Fuel Dispersion of FAE by Combination Burster

XIAO Shao-ging

(Xiamen Blasting Engineering Company, Xiamen 361012, China)

Abstract: To substitute the general burster used in FAE bomb, the new combination burster is designed. The fuel dispersion of the FAE bomb is analyzed on the detonation wave and the charge dimension and the detonation velocity and the burster-fuel weight ratio of the combination burster. Moreover, the fuel dispersion and the FAE cloud ignition were experimented under the condition of the PO fuel or the macroscopical solid fuel and the combination burster made of the high detonation velocity explosive 8701 and the slow detonation velocity explosive NQ. The experimental results show that the combination burster can efficiently control the FAE fuel dispersion and restrain the premature-combustion of the clouds, and the FAE clouds are basically strawhat shape and are reliably ignited. Thus it is feasible that the combination burster is used in the FAE bomb.

Key words: explosion mechanics; FAE; combination burster; detonation wave; propagation direction; fuel dispersion; control NNN . ENE 各能林林