

氯苯定向硝化反应的研究

(一) 液固体系*

李惠萍 周彩荣 钟 贤 庞琰玲 赵艳红 戴以忠 谢贤骅

(郑州工学院)

(河南化工厂)

摘 要: 对氯苯在HZSM-5分子筛催化剂上的选择性硝化进行了研究, 硅铝比为58的HZSM-5分子筛可使对邻比达到5.31, 用正交试验法研究了各反应参数及催化剂用量对硝化反应的影响。考察了在硝化体系中不同的添加剂对于对邻比及氯苯转化率的影响, 当加入某种物质时, 可使对邻比达到3.05, 氯苯转化率可达39.65%。

关键词: 氯苯, HZSM-5分子筛, 硝化, 选择性。

中图分类号: TQ24

氯苯硝化时可生成对位、邻位及间位硝基氯苯, 对位产物是染料、农药及医药工业的重要原料, 用途广, 需求量大, 主要用于制造对硝基苯酚、对氨基苯酚、对氯苯胺等。为满足对硝基氯苯的需求, 会出现邻硝基氯苯的相对过剩, 因此, 若能提高对位硝化产物的比例, 则具有一定的经济价值。

在氯苯混酸硝化工艺中, 对位选择性较低, 对邻比仅为1.8左右, 提高硫酸用量有利于对硝基氯苯的生成^[3], 但是对设备要求及后处理带来许多问题。能否在硝化方法上改进以提高对位选择性? 在七十年代有关专家就提出要重视硝化系统的固态酸催化剂的研究以改善对位选择性, 减少环境污染^[1]。目前已有甲苯在HY型和HZSM型分子筛上定位硝化^[2]及甲苯在以K10蒙脱土为载体的金属硝酸盐上定位硝化的报道^[4]。Nagy等人研究了氯苯在pentasil分子筛和HY型分子筛上的定位硝化反应^[2], Laszlo等人研究了卤素苯在以K10蒙脱土为载体的金属硝酸盐上的硝化, 大大提高了对位选择性^[5]。但是有关HZSM-5型分子筛用于氯苯定位硝化的报道不多。本研究用正交试验法对氯苯在硅铝比为44和58的HZSM-5分子筛上以硝酸为硝化剂的定位硝化反应进行了探讨。

* 收稿日期: 1993-12-02

1 实验

1.1 试剂和原料

实验所用药品均为分析纯。氯苯 99.5% (河南化工厂), 硝酸 65%–68% (天津化学试剂五厂), 硫酸 95% (郑州化学试剂一厂), 冰醋酸 98% (开封化学试剂总厂), HZSM-5 (南开大学化工厂)。

1.2 分析仪器及测试条件

检测仪器: 1102-1 型气相色谱仪 (检测柱 $\Phi 4.0\text{mm} \times 2000\text{mm}$, 担体 6201, 固定液 PEGA, 涂渍度 3%); 色谱数据处理机。

测试条件:

采用 1102-1 型氢火焰检测器, 柱温 135°C – 138°C ; 气化室温度 260°C ; 检测室温度 220°C ;

载气为氮气, 30ml/min ; 空气 330 – 400ml/min ; 氢气 20 – 40ml/min ; 灵敏度为 8: 衰减比为 1。

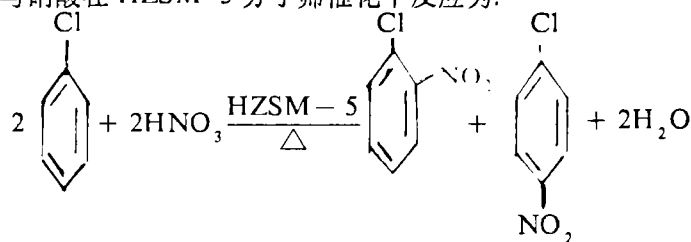
1.3 实验方法与步骤

用正交试验法研究反应温度、反应时间、原料配比、硫酸加料方式、硫酸和冰醋酸用量、分子筛的硅铝比及其用量等因素对硝化反应的影响。因素及位级表见表 1, 按表 1 选用正交表 $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ 安排试验, 结果见表 2。

在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的 250ml 四口瓶中, 加入一定量的分子筛和氯苯 (按实验要求视是否加入硫酸和冰醋酸), 启动搅拌器, 加热至接近反应温度, 开始滴加硝酸, 到达反应温度时开始计时, 直到反应结束, 然后停止搅拌, 趁热减压过滤, 将所得滤液分去酸层, 分别用热蒸馏水 (约 65°C)、1%–2% 氢氧化钠溶液, 把有机层洗至中性。然后用气相色谱分析有机层中氯苯, 对、邻硝基氯苯等的含量。

2 实验结果与讨论

氯苯与硝酸在 HZSM-5 分子筛催化下反应为:



氯苯硝化为亲电取代反应, 由定位规则可知:

使苯环活性增加的基团将进攻的亲电试剂指向邻、对位, 而致钝基团则以间位取代异构体为主要产物。但氯原子既是致钝基团, 又是指向邻、对位的, 主要取决于带有未共用电子对的氯原子具有作用相反的双重效应 (诱导效应和共轭效应)^[6], 所以间位取代物

表 1 硝化反应因素位级表

位级	硅铝比 ($\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$)	分子筛用 量 / g	硫酸加料 方式	硫酸用量 / mol	醋酸用量 / mol	氯苯:硝酸 (CB:HNO ₃)	反应温度 / °C	反应时间 / h
1	44	8	浸渍	0	0	0.5:1.0	85	2.5
2	58	12	滴加	0.2	0.1	1.0:1.0	95	3.0
3		16	混合	0.3	0.2	1.5:1.0	90	3.5

表 2 正交试验结果 $L_{18}(2^1 \times 3^7)$

序 号	硅铝比 SiO_2 / Al_2O_3	HZSM 用 量 / g	H ₂ SO ₄ 加料方式	H ₂ SO ₄ 用量 / mol	冰 醋 酸 / mol	氯苯:硝酸	反应温度 / °C	反应时间 / h	对 / 邻 (P / O)	氯苯转化 率 / %
1	1	1	1	3	2	2	1	2	1.98	45.21
2	1	2	1	1	1	1	2	1	2.06	40.28
3	1	3	1	2	3	3	3	3	2.31	13.41
4	1	1	2	2	1	2	3	1	2.13	30.38
5	1	2	2	3	3	1	1	3	1.96	57.63
6	1	3	2	1	2	3	2	2	3.84	14.88
7	1	1	3	1	3	1	3	2	3.22	18.11
8	1	2	3	2	2	3	1	1	2.17	23.52
9	1	3	3	3	1	2	2	3	1.89	55.70
10	2	1	1	1	1	3	1	3	3.47	6.44
11	2	2	1	2	3	2	2	2	2.07	57.46
12	2	3	1	3	2	1	3	1	1.88	53.06
13	2	1	2	3	3	3	2	1	1.97	43.65
14	2	2	2	1	2	2	3	3	2.71	10.85
15	2	3	2	2	1	1	1	2	2.46	36.77
16	2	1	3	2	2	1	2	3	2.08	39.75
17	2	2	3	3	1	3	3	2	2.04	38.96
18	2	3	3	1	3	2	1	1	2.77	6.44

表3 硝化结果分析表

指标	位级和	因 素							
		硅铝比	分子筛用量 / g	硫酸加料方 式	硫 酸 用 量 / mol	冰醋酸用量 / mol	氯苯:硝酸	反 应 温 度 / ℃	反 应 时 间 / h
P/O 指标	I	21.56	14.85	13.77	18.07	14.05	13.65	14.81	12.98
	II	21.45	13.01	15.08	13.22	14.66	13.56	13.91	15.61
	III		15.15	14.17	11.72	14.31	15.80	14.29	14.42
	R	0.11	2.14	1.31	6.35	0.61	2.24	0.90	2.63
	影响 顺序	位级	I > II						
		因素	III > I > II						
			II > III > I						
			I > II > III						
			II > III > I						
			III > I > II						
			I > III > II						
			II > III > I						
氯苯转化率指标	I	299.12	183.54	215.86	97.00	208.53	245.60	176.01	197.33
	II	293.31	228.70	194.16	201.29	187.27	206.04	251.72	211.39
	III		180.26	182.48	294.21	196.70	140.86	164.77	183.78
	R	5.81	48.44	33.38	197.21	21.26	104.74	86.95	27.61
	影响 顺序	位级	I > II						
		因素	II > I > III						
			I > II > III						
			III > II > I						
			I > III > II						
			I > II > III						
			II > I > III						
			II > I > III						

很少生成，本实验中用 1102 型气相色谱氢火焰检测器未检测出间位产物。

2.1 正交试验

在氯苯的硝化反应过程中，除了生成目的产物外，同时伴有水的生成，使硝酸浓度降低，硝化能力下降。若在体系中加入某种物质及时携带出反应生成的水，同时改变硝化体系的介电性质，则有利于提高对位选择性。根据文献介绍^[5]，我们在实验中使用了冰醋酸，结果见表 2。表 2 中数据采用面积归一法算出，已用校正因子校正。本实验考察的指标是对硝基氯苯与邻硝基氯苯的收率之比值（P/O）和氯苯转化率。

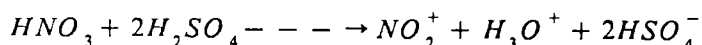
实验结果的分析可通过计算极差 R 来衡量各因素对反应结果的影响程度，如表 3 所示。表 3 中列出了各位级之和 I、II、III 和极差 R，并列出了各因素对 P/O 和氯苯转化率的影响顺序。

2.2 讨论

①硫酸对反应的影响

由表 3 的结果分析可知，硫酸用量对于 P/O 和氯苯转化率指标的影响是最大的。硫

酸用量增加可明显提高氯苯转化率 η_{CB} , 但同时降低了 P/O。氯苯转化率的增加与硫酸在体系中所起的两个作用直接有关: 一是硫酸在体系中把一个质子转移给硝酸, 使硝酸的异裂更容易发生, 产生更有效的亲电试剂硝基阳离子 NO_2^+ , 有利于硝化。二是硫酸可以蓄水, 实验中用 65%—68% 的硝酸, 加之伴随反应所生成的一部分水, 用硫酸则可脱去一部分水, 使硝化剂得到充分利用。



②反应物配比对反应的影响

随着氯苯用量的增加, P/O 增加, 但氯苯转化率降低 (表中数据未按理论比折算)。P/O 的增加是由于氯苯的介电常数较低 (ϵ_{CB} 约为 4.5)。

③反应温度的影响

从表中数据可知, 低温有利于对位取代, 而升高温度则可提高氯苯转化率。硝化反应为一放热反应, 硝化过程需及时移走热量。升温对硝化不利且加快了硝酸的分解, 所以在保证提供的能量足以使硝酸活化的前提下, 温度越低越好。

④其他因素的影响

由实验结果还可以发现: 对位选择性随反应时间的延长而提高, 转化率略有提高; 分子筛用量增加可提高 P/O 和转化率, 但要考虑成本的因素; 在体系中加入冰醋酸可以提高 P/O, 但转化率略有降低; 硅铝比对 P/O 和转化率 η_{CB} 的影响程度最小。

综合以上分析, 对位选择性随分子筛用量的增加, 反应时间的延长、冰醋酸的加入及反应温度的降低而提高。

2.3 助剂的筛选

由正交试验可知, 硫酸的加入对提高对位选择性不利, 并且后处理问题较多。若不加入硫酸, 单独的 HZSM-5 分子筛的对位选择性较好 (见表 4), 但氯苯转化率很低, 说明活性不好。由此, 为改进分子筛的性质, 实验中选择了五种添加物 (分别用 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 表示) 来进行筛选, 其结果见表 4。

实验条件:

HZSM-5 ($SiO_2 / Al_2O_3 = 58$): 25g

氯苯: 硝酸 = 1.2: 1 (摩尔比)

反应时间: 3h

表 4 助剂的筛选

序号	添加物	添加物用量:分子筛用量	反应温度/℃	P/O	$\eta_{CB} / \%$
1			85	5.31	9.20
2			95	4.18	13.90
3*	S_1	0.4:1	95	4.27	16.40
4	S_2	0.96:1	95	4.21	5.38
5	S_3	0.30:1	95	3.70	15.28
6	S_4	0.40:1	95	3.10	9.73
7*	S_5	0.10:1	95	3.18	27.00

注: 表示 $\text{CB}:\text{HNO}_3=1.1:1$

由表 4 看出, 没有任何添加物的硅铝比为 58 的 HZSM-5 型分子筛在上述条件下的对位选择性为 84.2% (见 1 号实验), 比混酸硝化的 64% 左右的对位选择性高出许多, 但是转化率较低。1 号与 2 号实验比较, 温度升高, P/O 下降, η_{CB} 增加, 这与前面的正交试验结果相一致。

比较表中五种有添加物的反应结果并同时兼顾 P/O 和 η_{CB} 指标, 7 号实验比较好。所以, 选取添加物 S_5 的同类物质, 改变反应条件, 结果得到 P/O 为 3.05, η_{CB} 为 39.65% (见表 5)。

实验条件:

 HZSM-($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$): 25g

 CB: $\text{HNO}_3=1.0:1$ (摩尔比)

反应温度为 95°C , 反应时间为 5h。

表 5 优选实验表			
添加物	添加物用量: 分子筛用量	P/O	$\eta_{\text{CB}}/\%$
S_5	0.25:1	3.05	39.65
S_6	0.22:1	2.99	27.20
S_7	0.28:1	2.79	27.20

与文献结果比较见表 6。

表 6 与文献结果对照表								
	催化剂	催化剂用量 氯苯用量 /%	硝化剂	溶剂	反应温度 / $^\circ\text{C}$	反应时间 /h	P/O	$\eta_{\text{CB}}/\%$
本实验	HZSM-5	22.2	HNO_3		95	5	3.05	39.65
文献[5]	Claycop*	446.4	Claycop	正己烷	常温	48	7.50	27.00

注: *Claycop 为以 K10 蒙脱土为载体的硝酸铜。

由表 6 可以看出, 文献[5]中的 P/O 较高, 但催化剂用量过大且反应时间长, 这样不仅后处理负荷大, 且成本高, 会限制它的工业化应用。可是文献[5]中的反应条件非常缓和 (常温), 这是值得我们借鉴的。

3 结论

- 3.1 氯苯在 HZSM-5 型分子筛催化剂上硝化与氯苯混酸硝化比较, 对位选择性明显提高, 对邻比由 1.84 左右提高到 5.31。
- 3.2 在氯苯的 HZSM-5 型分子筛硝化体系中加入冰醋酸可提高对位选择性。
- 3.3 充分搅拌可使液固体系中的物料充分接触, 有利于反应的传质和传热。

3.4 适当的添加物的加入可改善 HZSM-5 型分子筛催化剂的性能。当加入添加物 S_2 时, P/O 可达 3.05, 同时转化率可达 39.65%。

参 考 文 献

- 1 Albright, L. F., Hanson, C. Industrial and Laboratory Nitritations, Amer. Chem. Soc. Press (1975)
- 2 Nagy, S. M., Yarovol, K. A., Shakirov, M.M., J. Mol. Catal. 1991, 64(3)
- 3 CA, Vol. 116, 43403q
- 4 CA, Vol. 111, 57138r
- 5 Laszlo, P., Pennetreau, P., J. Org. Chem. 1987, 52
- 6 [美] G.B. 巴特莱, K.D. 伯利著. 有机化学基础理论和应用.

The Research for Regioselectivity Nitriton from Chlorobenzene Over HZSM-5 Zeolite Catalyst

Li Huiping Zhou Cairong Zhong Xian Pang Yanling and etc.
(Zhengzhou Institute of Technology) . (Henan Chemical Plant)

Abstract: Over the HZSM-5 zeolite catalyst, it is researched here for the factors to influence the nitriton of chlorobenzene through experiment, such as temperature, time, ratio of reagents, S_2O_2 / Al_2O_3 and the amount of HZSM-5 catalyst, etc. It is proved that the catalyst has good para selectivity, and then with suitable additives, the P/O reached 3.05 and the yield 39.65% in the nitriton of CB.

Keywords: Chlorobenzene, HZSM-5 Zeolite catalyst, nitriton, selectivity