

表2是硝酸-二氯甲烷硝化体系下,联苯的催化硝化.从表2中可以看出,催化剂不变,该体系中联苯的转化率虽然降低了,但是p-位产物的收率有了明显提高.稀土元素改性的催化剂对应不同的产率和异构体比例,说明改性的稀土元素对联苯硝化反应有催化活性不同,但除Pr改性的催化

剂之外,其他稀土改性后的催化剂在该体系下都明显的改善了联苯的选择性,改性的催化剂同时具有膨润土和稀土离子的双重催化性能.其中稀土金属离子铈改性的催化剂相比其他的改性催化剂,联苯转化率较高,联苯一硝基产物的o/p比较好可达0.77,是本实验体系中最佳的催化剂.

表2 不同稀土金属改性的膨润土催化剂对联苯硝化选择性的影响

Tab. 2 Effects of rare earth ions modification on the selectivity of the biphenyl nitration catalyzed by bentonite

catalyst	conversion /%	yield of mononitration production /%	isomer proportion /%		ortho/para	yield of dinitration production/%
			ortho-	para -		
none	73.9	47.9	52.1	47.90	1.09	trace
Al-CLB	59.73	56.83	51.2	48.80	1.05	3.09
HAl-CLB	36.48	35.97	47.15	52.85	0.89	0.53
LaAl-CLB	88.50	78.70	43.81	56.19	0.78	0.85
CeAl-CLB	87.13	78.89	43.35	56.65	0.77	0.86
NdAl-CLB	79.46	68.27	44.02	55.98	0.79	0.48
GdAl-CLB	85.54	70.60	46.34	53.64	0.86	0.52
PrAl-CLB	84.37	72.16	52.9	47.10	1.12	0.96
YAl-CLB	84.33	68.38	44.44	55.56	0.80	0.18
SmAl-CLB	84.50	79.76	45.05	54.95	0.82	0.88
none	73.9	47.9	52.1	47.90	1.09	trace

3.2 硝酸和联苯的摩尔比对联苯硝化选择性的影响

研究了不同硝酸联苯配比对联苯硝化反应的影响,结果见表3.由表3可知,硝酸用量大于2:1时,联苯转化完全.在硝酸与联苯的摩尔比为3:1时,一硝化产物的产率达到最大,为83.03%,邻对比为0.74.继续增大硝酸的用量,一硝基联苯产率

开始降低,但是邻对比明显增大,可能由于部分邻位产品转化为二硝基产物所致,在气相检测过程中发现,随着硝酸用量的增加,二硝基产物的量明显增多,导致一硝基产物产率明显降低.综合考虑酸量过量过多时,会加大废酸处理的难度,因此硝酸和联苯的摩尔比3:1为最适宜选择.

表3 硝酸用量对联苯硝化选择性的影响

Tab. 3 Effect of dosage of nitric acid on the selectivity of the biphenyl nitration

materials molar ratio	conversion /%	yield of mononitration production /%	isomer proportion /%		ortho/para	yield of dinitration production/%
			ortho-	para -		
1:1	56.50	29.37	43.22	56.78	0.76	0.70
2:1	86.45	72.15	42.62	57.38	0.75	1.22
3:1	>99.9	83.04	42.99	57.01	0.74	2.03
4:1	>99.9	73.14	38.74	61.26	0.63	12.02
5:1	>99.9	43.27	25.05	74.95	0.33	39.92

3.3 反应温度对联苯硝化选择性的影响

反应温度对联苯的硝化反应的影响见表4.从表4可以看出,当反应温度低于15℃时,联苯转化率较低,一硝基联苯产率较低,在反应温度在15℃时,联苯的转化率大于99.9%,此时一硝基产物产

率为90.23%,o/p的选择性为0.71,随着温度的升高,联苯可转化完全,但一硝基联苯的产率开始降低,二硝基产物产率明显升高,部分一硝基产物在该温度下继续反应生成二硝基化合物.综合考虑选取最适宜的反应温度为15℃.

表 4 反应温度对联苯硝化选择性的影响
Tab. 4 Effect of reaction temperature on the selectivity of the biphenyl nitration

temperature /°C	conversion /%	yield of mononitration production /%	isomer proportion /%		ortho/para	yield of dinitration production/ %
			ortho-	para -		
0	80	70.11	43.02	56.98	0.76	1.52
15	>99.9	90.23	31.68	68.32	0.71	1.84
20	>99.9	84.07	42.09	57.91	0.73	3.33
30	>99.9	83.35	42.24	57.76	0.73	4.50

3.4 催化剂用量对联苯硝化选择性的影响

不同的催化剂的用量对联苯的选择性硝化反应有一定的影响,结果见表 5. 催化剂用量为 0.3 g 时,一硝基联苯的产率为最大值 90.8%,且 o/p (ortho/para)为 0.71. 随着催化剂用量的增大,一硝基联苯的产率逐渐减小,可能是因为催化剂内表面发生吸附,使产物脱附的量减少,且催化剂量增大,o/p 选择性亦变差,因此在铈改性的催化剂使用中,催化剂的最适宜用量为 0.3 g.

表 5 催化剂用量对联苯硝化选择性的影响
Tab. 5 Effect of amount of catalyst on the selectivity of the biphenyl nitration

amount of catalyst/g	conversion /%	yield of mononitration production /%	isomer proportion /%		ortho/para	yield of dinitration production/ %
			ortho-	para -		
0.3	>99.9	90.8	41.5	58.5	0.71	0.77
0.5	>99.9	87.1	42.9	57.1	0.75	1.02
0.7	>99.9	88.3	43.2	56.8	0.76	0.72
0.9	>99.9	87.4	43.5	56.5	0.77	1.04
1.0	>99.9	86.9	42.9	57.1	0.75	0.69

3.5 催化剂的回收利用对联苯硝化选择性的影响

反应后的铈改性膨润土催化剂经过简单的处理,经煅烧后可重复利用,为了研究催化剂回收后的催化效果,论文研究了催化剂循环利用,其催化效果见表 6. 从表 6 可以看出,催化剂重复回收利用 4 次后其催化剂的催化效果变化不大,因此推断该催化剂可以应用于与硝化有关的工业生产中,特别是用于芳香族化合物的硝化. 为了进一步研究催化剂的作用形式和机理,对此催化剂进行了表征.

表 6 催化剂循环利用对联苯硝化选择性的影响
Tab. 6 Effect of recovered catalyst on the selectivity of the biphenyl nitration

recycle number	conversion /%	yield of mononitration production /%	isomer proportion /%		ortho/para	yield of dinitration production/ %
			ortho-	para -		
1	>99.9	89.38	41.53	58.47	0.85	2.71
2	>99.9	91.37	43.79	56.21	0.78	2.52
3	>99.9	90.23	47.14	52.86	0.89	3.78
4	>99.9	89.67	46.62	53.38	0.87	3.25

3.6 膨润土催化剂结构表征

3.6.1 红外吸收光谱表征 根据图 1 可知,c 与 d 在 750 cm⁻¹处出现了较强的吸收峰,说明改性的催化剂和回收的催化剂的载体结构发生了变化. 在 1 600、1 100、3 500 cm⁻¹处膨润土有较强的吸收峰,且改性后其吸收峰位置几乎未变,这是因为其主晶相未发生改变,稀土离子主要填充与膨润土的间隙结构中.

3.6.2 X 射线衍射分析 图 2 为改性催化剂的 XRD 图. 通过对比图 2 中 a, b, c 曲线可知,a 曲线衍射峰明显,强度相对较高,在 6°出现明显的衍射峰,表明膨润土的层间距在 1.5 nm 左右,但在 b, c 曲线中没有发现该衍射峰,这可能是由于改性后膨润土层间距增大,使得衍射峰向左偏移较大的

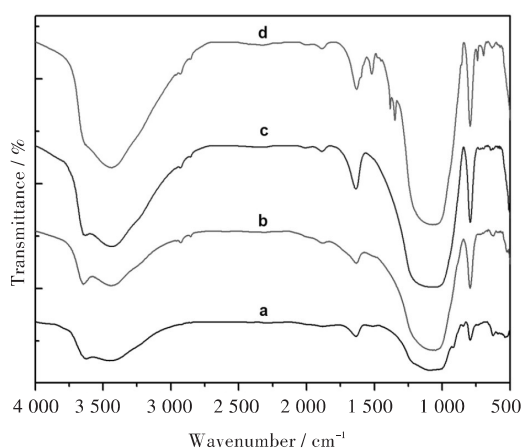


图1 催化剂的IR图

(a) 新鲜催化剂; (b)使用过的催化剂; (c)铈改性催化剂;
(d)回收催化剂

Fig. 1 FT-IR spectra of catalysts

(a) Fresh catalyst; (b) Used catalyst; (c) Modified catalyst by cerium tetranitrate; (d) Regenerated catalyst

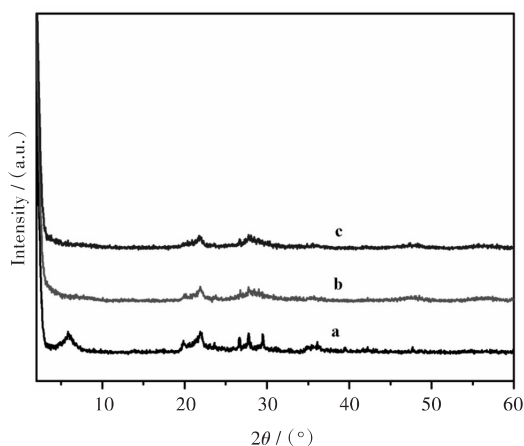


图2 催化剂的XRD图

(a) 膨润土催化剂; (b)铈改性的膨润土; (c)回收催化剂

Fig. 2 XRD patterns of catalysts

(a) Bentonite catalyst; (b) Cerium tetranitrate modified catalyst; (c) Regenerated catalyst

角度,超出了检测范围,或者改性使得膨润土层间结构发生变化,导致膨润土崩裂,晶粒细化,使得该衍射峰消失.对比a与b,c曲线,衍射峰强度明显降低,但主要物相没有发生变化,这表明,在改性处理过程中,并未改变膨润土的物相组成,仅仅使其晶粒大小或层间距发生了变化.衍射图谱中未发现其他物相可推断稀土离子引入量较少,且没有形成晶体结构.

从XRD分析可知,实验所采用的膨润土经稀土离子改性后并没有破坏膨润土的结构,对比曲线c(回收试样)的衍射图,曲线未发生明显的变化,说明发现催化过程并未明显改变改性膨润土

的结构,可以推断该催化剂可反复使用,并不影响其催化活性.

4 结 语

本文研究了联苯的选择性硝化反应,该方法以铈改性的膨润土为催化剂,联苯与硝酸反应从而制得硝基联苯.通过改变反应条件,确定最佳的工艺条件.在铈改性的膨润土催化剂含量为0.3 g,硝酸和联苯的摩尔比为3:1,反应温度为15℃时,联苯的对位选择性硝化效果最好.该硝化方法应用方便,膨润土催化剂可反复回收利用,对其他芳香化合物的硝化反应提供了良好的理论依据.

参考文献:

- [1] OLAH G A, MALHOTRA R, NARANG S C. Nitration methods and mechanism[M]. New York: VCH Press, 1989.
- [2] SCHOELD K. Aromatic nitration[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1980: 3-10.
- [3] GANJALA V S P, NEELI C K P, PRAMOD C V, et al. Eco-friendly nitration of benzenes over zeolite-β-SBA-15 composite catalyst[J]. Catalysis communications, 2014, 49: 82-86.
- [4] SMITH K, EL-HITI G A. Use of zeolites for greener and more para-selective electrophilic aromatic substitution reactions[J]. Green chemistry, 2011, 13(7): 1579-1608.
- [5] PENG X H, FUKUI N, MIZUTA M, et al. Nitration of moderately deactivated arenes with nitrogen dioxide and molecular oxygen under neutral conditions. Zeolite-induced enhancement of regioselectivity and reversal of isomer ratios[J]. Organic & biomolecular chemistry, 2003, 1(13): 2326-2335.
- [6] MA X M, LI B D, CHEN L, et al. Selective nitration of aromatic compounds catalyzed by Hβ zeolite using N₂O₅[J]. Chinese chemical letters, 2012, 23(7): 809-812.
- [7] 吕春绪. N₂O₅绿色硝化研究及其新进展[J]. 含能材料, 2011, 18(6): 611-617.
LYU C X. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. Chinese journal of energetic materials, 2011, 18(6): 611-617.
- [8] 朱鹏飞,刘梅,李黎明,等. 铜铁双金属掺杂 TiO₂/膨润土光催化降解直接天蓝染料性能研究[J]. 非金属材料, 2012, 35(1): 55-57.
ZHU P F, LIU M, LI L M, et al. Photocatalytic degradation of direct sky blue dye by Cu-Fe co-doped TiO₂/bentonite photocatalyst[J]. Non-metallic mines, 2012,

- 35(1): 55–57.
- [9] 夏金虹,唐郁生,张振华,等. 稀土掺杂 TiO₂ 膨润土光催化降解中性红的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(2): 59–63.
- XIA J H, TANG Y S, ZHANG Z H, et al. RTB photocatalytic degradation for neutral red[J]. Environmental science & technology, 2011, 34(2): 59–63.
- [10] 王艳飞,欧育湘,刘进全,等. 7-氨基-6-硝基苯并二氧杂呋喃的合成研究[J]. 化学世界, 2006, 47(8): 484–486.
- WANG Y F, OU Y X, LIU J Q, et al. Synthesis of 7-Amino-6-nitrobenzodifuroxan [J]. Chemical world, 2006, 47(8): 484–486
- [11] BAHULAYAN D, NARAYAN G, SREEKUMAR V, et al. Natural bentonite clay/dilute HNO₃ (40%) –a mild, efficient, and reusable catalyst/reagent system for selective mono nitration and reusable catalyst/reagent system for selective mono nitration and benzylic oxidations [J]. Synthetic communications, 2002, 32 (23): 3565–3574.
- [12] PENG X, DONG X, TAI Y. Regioselectivity of the Liquid-phase mononitration of weakly activated arenes over cross-linked clays [J]. Current organic chemistry, 2012, 16(12): 1549–1553.

本文编辑:张 瑞



(上接第318页)

- [15] LIU Q, ZHANG X, ZHOU Y, et al. Optimization of fermentative biohydrogen production by response surface methodology using fresh leachate as nutrient supplement [J]. Bioresource technology, 2011, 102 (18): 8661–8668.
- [16] WANG J, YU W Y, XU L, et al. Effects of increasing the NAD(H) pool on hydrogen production and metabolic flux distribution in *Enterobacter aerogenes* mutants [J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38 (30): 13204–13215.
- [17] GUO W Q, REN N Q, WANG X J, et al. Optimization of culture conditions for hydrogen production by *Etha-*
- noligenens harbinense* B49 using response surface methodology [J]. Bioresource technology, 2009, 100 (3): 1192–1196.
- [18] HAY J X W, WU T Y, TEH C Y, et al. Optimized growth of *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 using response surface methodology (RSM) [J]. Journal of scientific and industrial research, 2012, 71 (2): 149–154.
- [19] NGUYEN T A D, KIM J P, MI S K, et al. Optimization of hydrogen production by hyperthermophilic eubacteria, *Thermotoga maritima* and *Thermotoga neapolitana* in batch fermentation [J]. International journal of hydrogen energy, 2008, 33(5): 1483–1488.

本文编辑:张 瑞



(上接第332页)

- [3] 王立丽,李正要,林蜀勇,等. 某锌挥发窑渣银回收试验[J]. 现代矿业, 2015(2): 54–57.
- WANG L L, LI Z Y, LIN S Y, et al. Study on silver recovering from zinc volatilizing kiln slag[J]. Modern mining, 2015(2): 54–57.
- [4] 刘霞. 某锌窑渣回收银、碳选矿试验研究[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(1): 16–19, 50.
- LIU X. Experimental research on recovery of C and Ag from zinc kiln slag by flotation [J]. Hunan nonferrous metals, 2015, 31(1): 16–19, 50.
- [5] 陈顺,窦传龙,匡立春,等. 湿法炼锌工业挥发窑废渣资源化综合循环利用[C]. //中国有色金属学会. 2009年锌加压浸出工艺与装备国产化及液态铅渣直接还原专题研讨会论文集. 昆明: 中国有色金属学会, 2009: 93–97.
- [6] 韦勇,周忠跃,沈江,等. 炼锌渣中银资源综合回收生产实践与研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(4): 39–42.
- WEI Y, ZHOU Z Y, SHEN J, et al. The production practice and study on comprehensive recovery of silver resources from zinc smelting slag [J]. Yunnan metallurgy, 2015, 44(4): 39–42.
- [7] 易武平. 从锌窑渣中综合回收 C、Ag、Cu、Fe 等有价元素的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [8] 谢大元. 锌挥发窑渣选银试验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [9] 冯忠伟,陆爱民. 锌挥发窑渣综合回收煤、银、铁工艺研究与实践[J]. 资源再生, 2009(9): 56–57.
- FENG Z W, LU A M. The research and practice of technology about comprehensive recovering coal, silver, iron from zinc volatile kiln slag [J]. Resource recycling, 2009 (9): 56–57.
- [10] 赵平. 从炼锌渣中回收有价元素[J]. 矿产保护与利用, 2000(5): 47–49.
- ZHAO P. The recovery of valuable elements from the zinc metallurgical slag [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2000(5): 47–49.

本文编辑:张 瑞