

Study on a New Technology of *p* - Nitrobenzoic Acid Production

CUI Yu - min and SHAO Si - chang

(Chemistry Department ,Fuyang Teacher 's College ,Fuyang Anhui 236032)

Abstract

p - Nitrobenzoic acid is prepared by oxidizing *p* - nitrotoluene with air in acetic acid using cobaltous acetate and sodium bromide as composite catalyst. The effects of reaction pressure ,amount of catalyst ,reaction temperature ,repeated use of mother liquor on the yield are investigated. Under the optimum conditions ,the total yield can be as high as 94.7 % and the melting point of the product is 241 ~ 242 . The purity of the product is about 99.9 %.

Keywords : *p* - nitrotoluene , *p* - nitrobenzoic acid , composite catalyst , cobaltous acetate

金属氧化物改性 H 沸石的烷基转移反应活性和酸性

曾海生 关乃佳 李 伟 崔惠玲 刘述全

(南开大学新催化材料科学研究所,天津 300071) (南开大学催化剂厂,天津 300071)

摘要 系统研究了不同金属(碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土金属)氧化物改性 H 沸石的甲苯和 1,3,5 - 三甲苯烷基转移反应活性以及产物对二甲苯的选择性。利用吡啶吸附红外光谱方法(IR)研究了沸石表面的酸性,并与反应性能进行关联,得出较好的规律。研究发现该反应的活性中心来自 B 酸和 L 酸两方面的贡献,但必须有 B 酸存在。碱金属氧化物改性 H 沸石对该反应是不适宜的,Ag、Zr 氧化物为较好的助催化剂。

关键词 改性 H 沸石 烷基转移 表面酸性

为充分利用石油炼制和石油化工中产生的甲苯和均三甲苯资源,我们曾探讨了在 Al、Bi 和 P 改性 H 沸石上的甲苯和 1,3,5 - 三甲苯通过烷基转移生成二甲苯的反应活性^[1]。结果证明,用这三种氧化物改性的 H 沸石,催化活性较 H 沸石原粉有很大提高。为进一步探索提高甲苯和 1,3,5 - 三甲苯转化率的途径,提高产物中对二甲苯的选择性,本文根据沸石分子筛的特点,在沸石孔道中引入不同的金属氧化物,根据其阳离子具有不同的核电荷数、电子结构以及阳离子半径等特点,调节沸石表面电场和酸性,探讨了改性金属氧化物的助催化作用。

1 试验部分

1.1 H 沸石的制备

称取一定量的 Na 沸石原粉(南开大学催化剂厂生产, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 24$) 装入 1000 ml 四

颈瓶中,加入浓度为 1 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液,在搅拌下于 80 ~ 90 交换 4 次,每次 3 h,固液比为 1 g 6 ml,交换后过滤,在 120 下干燥 4 h,于马福炉中 550 焙烧 5 h。

1.2 沸石的改性

称取一定量的金属硝酸盐溶于蒸馏水中,将其加入到一定量的 H 沸石中,浸渍 5 h,120 下干燥 12 h,550 下焙烧 5 h,然后压片成 20 ~ 30 目待用,催化剂编号为 M - C - H, M 为改性金属元素, C 为改性组份的摩尔分数。

1.3 IR 光谱表征

吡啶吸附 IR 测定采用 PERKIN - ELMER -

收稿日期:1998 - 12 - 06。

第一作者:曾海生,男,1972 年生,硕士。联系人:关乃佳,电话 022 - 23500341。

684型红外光谱仪。将所测样品在 120 °C 下烘干, 研细, 在 1176 MPa 下压片成型, 装入样品池待测。体系先在 400 °C 下抽空 2 h 至真空度 0.5 Pa, 然后降至室温吸附吡啶 20 min; 升温至 200 °C, 抽空 30 min, 脱除物理吸附的吡啶, 然后降至室温摄谱。

2 结果与讨论

2.1 碱金属及碱土金属氧化物改性

在 380 °C、WHSV = 2 h⁻¹、N₂ 流速 20 ml/min、

通料时间 90 min 条件下的反应活性见表 1。由表 1 可知, 用碱金属和碱土金属氧化物改性的 H 沸石的催化性能均比 H 沸石原粉的催化活性低, 但对于 Mg 和 Ba 改性的催化剂, 1,3,5-三甲苯的转化率下降幅度较小, 产物中 1,2,4-三甲苯的含量较低, 说明 1,3,5-三甲苯的异构化反应选择性低; Ca-4-H 催化剂的对二甲苯的选择性较好, 高于热力学平衡值 4 个百分点, 1,3,5-三甲苯的异构化反应的选择性较大。

表 1 碱金属和碱土金属氧化物改性的 H 沸石催化剂活性

催化剂	H	K-4-H	Mg-4-H	Ca-4-H	Sr-4-H	Ba-4-H
转化率/ %						
甲苯	30.9	1.0	21.5	7.8	11.1	21.8
1,3,5-三甲苯	89.3	9.4	84.1	74.6	78.4	83.1
产品的摩尔选择性/ %						
苯	5.4	微量	2.8	1.1	1.7	2.9
二甲苯	74.8	8.2	65.8	25.2	46.7	67.1
1,2,3-三甲苯	1.8	—	2.6	8.4	5.6	3.3
1,2,4-三甲苯	16.3	91.8	26.4	63.4	43.5	23.3
四甲苯	0.7	—	2.3	1.7	2.5	3.4
二甲苯异构物摩尔分布/ %						
<i>o</i> -二甲苯	22.7	—	23.3	24.4	23.5	23.2
<i>m</i> -二甲苯	53.1	—	53.0	48.5	51.3	53.5
<i>p</i> -二甲苯	24.2	—	23.8	27.1	25.4	23.3
反应的摩尔选择性/ %						
甲苯 - D/ T ¹⁾	0.31	—	0.19	0.19	0.16	0.19
1,3,5-三甲苯 - D/ T	0.06	—	0.15	0.30	0.23	0.22
1,3,5-三甲苯 - I/ T ²⁾	0.52	—	0.96	6.42	2.30	0.88

1) D/ T: 脱烷基/ 烷基转移; 2) I/ T: 异构化/ 烷基转移, 下同。

由催化剂的吡啶吸附红外光谱吸附峰(图 1)可见, 碱金属 K 改性后的 H 沸石的 B 酸中心(1538 cm⁻¹) 基本消失, 代表 L 酸中心(1440 cm⁻¹)

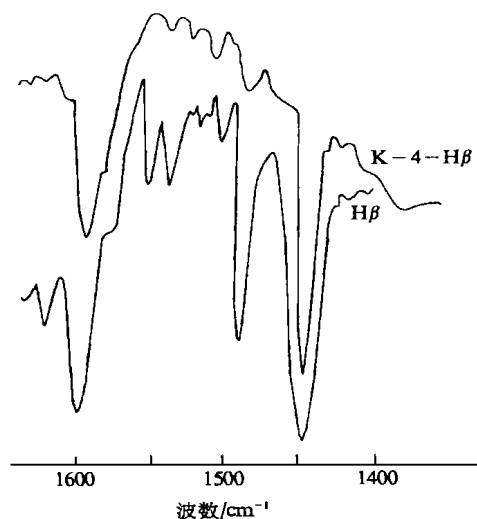


图 1 K-4-H 和 H 的吡啶吸附红外光谱

的峰面积(该峰可能包括部分未抽空的吡啶)也有所减少, 造成总酸量(1490 cm⁻¹ 峰代表 B 酸和 L 酸的叠加)明显下降。图 1 中 H 在较 B 酸(1538 cm⁻¹) 高波数(约 1547 cm⁻¹) 处有一吸收带, 可能也是由于未完全抽空的物理吸附吡啶所致。结果表明, 用碱金属氧化物改性 H 沸石对芳烃转移反应不适宜。

碱土金属离子的酸性按 Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺ 的顺序递减, 而离子半径则递增。由表 1 可知, 碱土金属氧化物改性的沸石催化剂活性变化顺序与其离子碱性强弱关系不明显, 碱性略强的 BaO 对催化活性反而有利。从该系列金属氧化物改性后对二甲苯的选择性无明显变化的现象推测, 可能是由于沸石的孔大, 改性组份的半径较小, 所以改性对有效孔径尺寸的控制效应不明显, 因此二甲苯异构体的选择性没有明显偏离热力学平衡值。

2.2 稀土镧、铈氧化物及过渡金属的改性

本文探讨了稀土 La、Ce 和过渡金属 Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 和 Zn 氧化物改性对

H 沸石的影响。从表 2 可知,用过渡金属和稀土金属氧化物改性的 H 沸石催化剂的烷基转移反应活性变化各异。B 族的 Mo 和 B 族的 Zn 改性沸石活性较低,表现为甲苯和 1,3,5-三甲苯的转化率远低于 H 沸石。对于这两种催化活性较低的催化剂,产物中对二甲苯的比例略高,且 1,3,5-三甲

苯的异构化反应选择性提高,这从三甲苯的异构体 1,2,4-三甲苯的含量较高得到证实。另外,Ce、Zr、W、Ag 改性的 H 沸石活性比未改性的 H 沸石有所提高,其中 Ag 改性效果最好,甲苯转化率提高 5%。将吡啶吸附 IR 谱图(图 2、图 3)与表 3 比较可知,Zr-4-H 沸石的 B 酸量明显减少,但总酸量

表 2 稀土和过渡金属氧化物改性 H 沸石催化剂的活性比较

催化剂(M-4-H)	H	B		B		B		B		B		B		B		
		La	Ce	Zr	V	Cr	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	
转化率/ %																
甲苯	30.9	26.4	33.6	33.4	25.9	23.2	5.1	33.2	19.1	29.8	19.6	30.1	22.6	35.5	8.1	
1,3,5-三甲苯	89.3	87.6	80.3	88.4	86.9	85.7	60.7	88.2	83.4	87.7	83.6	87.8	79.4	87.5	25.3	
产品的摩尔选择性/ %																
苯	5.4	4.1	2.8	7.2	3.9	3.6	1.8	5.9	2.5	4.2	3.8	5.5	4.5	6.3	1.6	
二甲苯	74.8	73.5	73.5	76.0	71.0	69.0	11.9	75.3	59.5	73.7	62.9	74.0	68.6	74.1	38.9	
1,2,3-三甲苯	1.8	2.2	2.4	1.7	2.7	2.2	—	2.0	4.2	2.3	3.4	2.0	2.2	2.0	6.2	
1,2,4-三甲苯	16.3	18.2	19.2	13.8	19.8	22.0	86.3	15.4	29.9	17.8	27.3	16.8	22.2	15.8	48.4	
四甲苯	0.7	2.0	2.1	1.2	2.5	3.2	—	1.4	3.8	2.0	2.4	1.6	2.4	1.9	4.8	
二甲苯异构物的摩尔分布/ %																
<i>o</i> -二甲苯	22.7	23.4	23.1	23.0	21.0	23.5	18.8	24.0	23.5	23.0	22.9	23.0	23.9	23.2	24.2	
<i>m</i> -二甲苯	53.1	53.7	54.0	54.0	54.4	53.1	52.8	53.3	52.0	53.9	50.0	53.7	48.5	54.6	47.9	
<i>p</i> -二甲苯	24.2	22.9	22.9	22.9	24.6	23.4	28.3	22.7	24.5	23.1	27.1	23.3	27.5	22.2	27.8	
反应的摩尔选择性/ %																
甲苯 - D/ T	0.31	0.24	0.16	0.43	0.24	0.23	0.73	0.35	0.19	0.25	0.27	0.33	0.29	0.38	0.19	
1,3,5-三甲苯 - D/ T	0.06	0.12	0.12	0.07	0.16	0.20	—	0.08	0.29	0.12	0.17	0.10	0.16	0.11	0.59	
1,3,5-三甲苯 - I/ T	0.52	0.60	0.63	0.46	0.70	0.78	17.2	0.51	1.28	0.60	1.08	0.56	0.79	0.54	3.36	

注:反应条件同表 1。

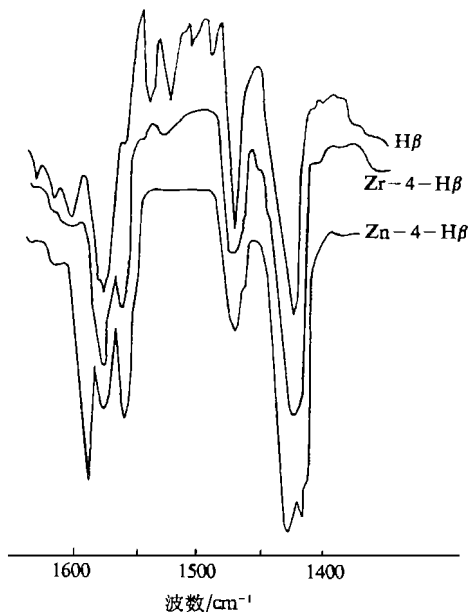


图 2 Zr、Zn 改性 H 吡啶吸附红外光谱

(1490 cm⁻¹)变化不大;而 Zn-4-H 上 B 酸中心完全消失,总酸量亦有所减少,其催化活性明显降低可能与之有关。L 酸变化因各改性的金属氧化物而

异。Ag、Zr 等改性沸石催化剂,1450 cm⁻¹的 L 酸量有显著的提高,而其它改性沸石上该峰面积均有所下降。因此可以推断,芳烃烷基化反应的活性中心来自 B 酸和 L 酸两方面的贡献,但催化剂表面必须有 B 酸存在,否则催化活性很小,这可从 K、Zn 改性 H 沸石后甲苯转化率由原来的 30.9%下降到 1%和 8.1%得到证实。

表 3 吡啶吸附红外光谱中心数据

催化剂	1540 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹	1450 cm ⁻¹
H	1.1	4.2	8.1
K-4-H	很小	0.8	5.0
Zr-4-H	较小	2.7	9.9
Zn-4-H	消失	6.5	11.4
Ag-2-H	较小	1.9	8.7
Ag-4-H	很小	3.0	12.5

通常,稀土氧化物单组份为碱性;V₂O₅干燥后呈一定的酸性,含水时则表现出碱性;MnO₂和 MnO 具有高氧化性,也有一定的酸性;Fe₂O₃具有弱酸弱碱性;Co₃O₄具有配位不饱和性,是软 L 酸;Cu 具有一定的半导体酸性;ZnO 是两性氧化物,酸碱中心同时存在;ZrO₂本身具有酸碱双功能,酸中

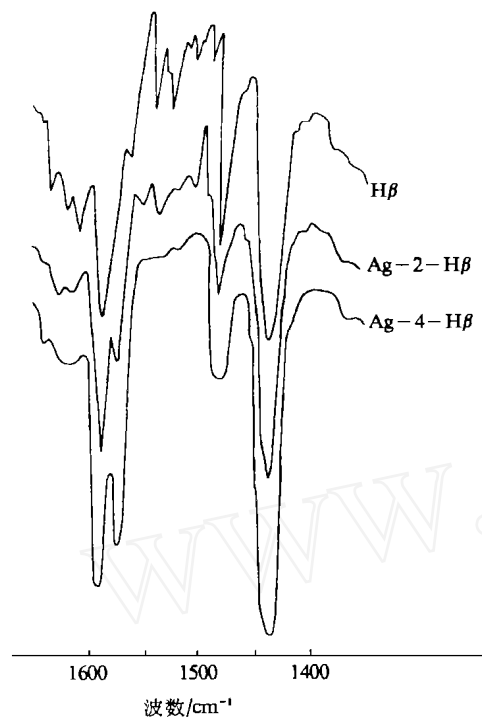


图 3 Ag 改性 H 吡啶吸附红外光谱

心是 Zr^{4+} , 碱中心是 O^{2-} , 若催化剂能够产生酸中心和碱中心的协同作用, 常产生高催化活性和选择性; Cr_2O_3 只有 L 酸, Cr、Mo、W 的氧化物通常和 Si、Al 的氧化物混合, 混合物的酸性比单组份高, Mo 的配位不饱和性可看作是 L 酸性^[2,3]。可见以上氧化

物均可提供一定的酸性位, 但由于酸性质不同, 对芳烃的烷基转移反应贡献不一。图 3 显示了不同 Ag 含量的 Ag - C - H 吡啶吸附 IR 谱图。当 Ag 摩尔分数为 2% 时, B 酸中心尚未完全被覆盖, 但当 Ag 摩尔分数为 4% 时, B 酸中心减少很多, 但总酸量却较前者大。反应活性前者逊于后者, 这再一次说明催化活性中心是由两种酸中心构成的。

3 结论

(1) 甲苯和 1,3,5-三甲苯的烷基转移反应活性中心来自催化剂表面的 B 酸和 L 酸中心, 但必须有 B 酸存在。

(2) Ag、Zr、Ce、W 氧化物改性的 H 沸石较未改性催化剂活性高, 其中当 Ag 摩尔分数为 4% 时, 甲苯转化率提高 5%。

(3) 碱金属氧化物改性对该催化反应不适宜。

参 考 文 献

- 1 曾海生, 关乃佳等. 中国化学会第十届离子交换与吸附学术讨论会文集. 天津, 1998: 145
- 2 李荣生, 甄开吉, 王国甲编著. 催化作用基础. 北京: 科学出版社, 1990
- 3 郑禄彬等译. (日) 田部浩三等编著. 新固体酸和碱及其催化作用. 北京: 化学工业出版社, 1989

Transalkylation Activity and Acidity of H Zeolite Modified with Metal Oxides

ZENG Hai - sheng, GUAN Nai - jia, LI Wei, CUI Hui - ling and LIU Shu - quan

(Institute of New Catalytic Material Science, Catalyst Plant, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract

In this paper, the transalkylation reaction of toluene and 1,3,5-trimethylbenzene over different metal oxides (alkali, alkaline earth, transition and rare earth metal oxides.) modified H zeolites have been investigated. Toluene - conversion, selectivity to the xylene at 380 °C, WHSV = 2 h⁻¹ and surface acidity are discussed in order to get a deeper insight into correlation between activity and acidity of zeolites obtained by pyridine adsorption IR. This reaction is catalyzed by both B and L acid centers. There must be B acid center existed on the catalyst surface. Modification by alkali metal oxides is not suitable for the reaction, while Ag, Zr oxides are good promoters of H zeolites.

Key words: modification, H zeolite, transalkylation, surface acidity