

Нитрование ароматических углеводов на гетерогенных катализаторах

А. А. Грейш

АЛЕКСАНДР АВРААМОВИЧ ГРЕЙШ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). Область научных интересов: гетерогенный катализ, каталитические превращения углеводов, кинетика каталитических реакций, химия ионных жидкостей, изотопные методы в катализе.

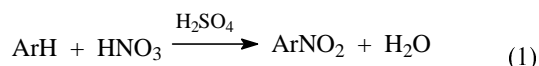
119991 Москва, Ленинский просп., 47, ИОХ РАН, тел. 137-63-59, E-mail greish@ioc.ac.ru

Сравнительная характеристика различных методов нитрования

Процессы нитрования ароматических соединений относятся к наиболее крупнотоннажным производствам промышленного органического синтеза. Так, выпуск только нитробензола (НБ) достигает сегодня в мире 2,5 млн т/год. Нитросоединения широко применяются в производстве красителей, полимеров, медицинских препаратов, в тонкой химической технологии и во многих других отраслях. Мононитротолуолы (НТ) в большом количестве идут на производство толуидинов — исходных веществ для синтеза некоторых красителей. 2,4,6-Тринитротолуол (ТНТ), известный под названием «тротил», используется как взрывчатое вещество.

Большой интерес представляет получение динитронафталинов (ДНН), в частности изомера 1,5-ДНН — полиуретан на его основе имеет повышенную эластичность и высокую ударостойкость и применяется в современном автомобилестроении.

В основе промышленных способов получения нитросоединений лежит реакция жидкофазного нитрования ароматических углеводов и их производных смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 . Эта реакция была открыта Е. Митчерлихом еще в 1834 г.:



Нитрующая смесь, используемая в промышленных процессах нитрования, содержит около 30% HNO_3 и 60% H_2SO_4 и 10% H_2O [1]. Процесс проводят до тех пор, пока концентрация H_2SO_4 не снизится до предельной величины, после чего процесс останавливают, поскольку при большем разбавлении серной кислоты процесс идет менее эффективно. Обязательной стадией жидкофазного нитрования является регенерация отработанной H_2SO_4 .

Необходимость регенерации H_2SO_4 и утилизации больших количеств сернокислотных отходов является

основным недостатком жидкофазного нитрования. Для регенерации отработанной H_2SO_4 , которая, кроме воды, содержит также соединения азота и органические вещества, требуется специальная аппаратура и большой расход энергии. В то же время образование больших объемов сточных вод, содержащих разбавленную H_2SO_4 , а также растворенные оксиды азота и фенольные примеси, создает серьезную угрозу для окружающей среды.

Все это стимулирует поиск альтернативных способов нитрования, которые позволили бы резко сократить или даже полностью исключить использование в процессах нитрования H_2SO_4 [2]. Одним из решений данной проблемы является нитрование на гетерогенных катализаторах. С этой точки зрения интересно нитрование в паровой, или газовой фазе, осуществляемое на твердых катализаторах с сильнокислотными или суперкислотными свойствами. В качестве нитрующего агента в парофазном процессе используют разбавленную HNO_3 или различные оксиды азота. Поскольку в этом случае исключаются проблемы, связанные с регенерацией H_2SO_4 и очисткой сернокислотных сточных вод, парофазное нитрование представляется экологически более чистым процессом. Одним из существенных преимуществ парофазного процесса является возможность проведения его в проточном режиме.

Интерес к парофазному нитрованию сильно вырос за последние 10–15 лет. Причиной тому является появление новых гетерогенных катализаторов с сильнокислотными свойствами, способными конкурировать с кислотностью концентрированной H_2SO_4 . Здесь надо отметить развитие новых представлений о природе кислотности и суперкислотности в гетерогенном катализе [3, 4, 5].

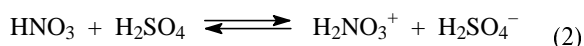
При жидкофазном нитровании возможно протекание побочных реакций, и наблюдается низкая селективность в образовании *para*-изомеров. Так, при нитровании аренов с алкильными заместителями в ароматическом кольце, обычно получается смесь изомеров, состав которой практически не зависит от условий жидкофазного нитрования, поскольку скорость реак-

ции замещения водородных атомов на нитрогруппы определяется главным образом химическими свойствами исходной ароматической молекулы.

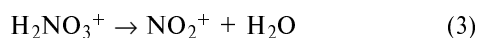
В присутствии гетерогенных катализаторов нитрование замещенных аренов может пойти совершенно по-другому, т.е. появляется реальная возможность влиять на соотношение образующихся нитроизомеров. Поскольку реакция нитрования протекает на поверхности твердого катализатора, скорость замещения водородов ароматического ядра на нитрогруппы может зависеть от природы катализатора, а также от взаимного расположения адсорбированной молекулы и активных центров, ответственных за реакцию нитрования. В частности, при нитровании толуола на твердом катализаторе можно существенным образом повысить селективность образования *n*-НТ, что в принципе невозможно в условиях жидкофазного нитрования толуола.

Особенности нитрования ароматических соединений на гетерогенных катализаторах

Теоретически реакцию нитрования ароматических соединений азотной кислотой можно было бы представить реакцией (1). Однако на практике этот процесс идет крайне медленно. Причина заключается в том, что выделяющаяся при нитровании H_2O снижает концентрацию HNO_3 и ослабляет ее нитрующей эффект, а при концентрации HNO_3 30–40% реакция полностью прекращается. Реакция протекает более эффективно, если нитрование вести не чистой HNO_3 , а смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 . Ранее полагалось, что H_2SO_4 необходима для связывания воды, образующейся в ходе реакции. Однако, как выяснилось, помимо связывания H_2SO_4 оказывает и сильное каталитическое действие на реакцию нитрования. Серная кислота отдает один из своих протонов молекуле HNO_3 , в результате чего образуется катион $H_2NO_3^+$:

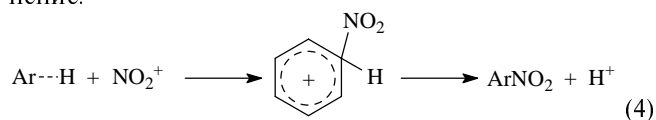


Распад протонированной молекулы $H_2NO_3^+$ приводит, в свою очередь, к образованию катиона нитрония NO_2^+ :



который собственно и является нитрующей частицей в реакции нитрования.

По механизму, предложенному К. Ингольдом [6, 7], катион NO_2^+ присоединяется к ароматическому соединению с образованием соответствующего σ -комплекса. Завершающим этапом реакции является отрыв протона H^+ и переход комплекса в нитросоединение:



Таким образом H_2SO_4 , являясь источником протонов H^+ , необходимых для образования катионов нитрония NO_2^+ , выступает в роли эффективного кислотного катализатора. Если придерживаться данного механизма, то становится очевидным, что от кислотности катализатора зависит и скорость реакции нитро-

вания. Поэтому, если встает вопрос о том, каким твердым катализатором можно было бы заменить H_2SO_4 , то определяющим фактором должно быть наличие у катализатора высокой брэнстедовской (протонной) кислотности. Создание в твердом катализаторе максимальной кислотности — основной принцип, который прослеживается практически во всех исследованиях, посвященных поиску и разработке гетерогенных катализаторов нитрования.

Первые работы по использованию твердых катализаторов в нитровании ароматических углеводородов относятся к 30-м гг. XX века. Г. Гольдерман [см. 8] установил, что скорость нитрования бензола, толуола, нафталина и других ароматических углеводородов существенно увеличивается при введении в реакционную смесь небольшого количества $Hg(NO_3)_2$.

К настоящему времени известен ряд катализаторов, которые можно было бы использовать в процессах нитрования ароматических углеводородов и их производных. Если исходить из природы каталитического действия, особенностей состава и строения, то все катализаторы, предлагаемые для процессов нитрования, можно условно разделить на три группы.

Первую группу составляют катализаторы на основе различных цеолитов и алюмосиликатов, природных и синтетических.

Ко второй группе относятся катализаторы, основу которых составляют различные оксидные системы. Многие из этих контактов содержат оксиды переходных металлов IV–VI групп Периодической системы. К этой группе катализаторов можно также отнести небольшое число катализаторов, приготовленных на основе гетерополиоксидов.

В третью группу входят катализаторы, представляющие собой различные твердые носители, пропитанные неорганическими кислотами. Данный тип катализаторов можно рассматривать как модификацию жидкофазного процесса, направленную на уменьшение количества H_2SO_4 за счет нанесения ее на твердый носитель.

Цеолитные и алюмосиликатные катализаторы

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные со всей очевидностью показывают, что в роли катализаторов нитрования можно использовать самые различные цеолиты, глины и другие кристаллические или аморфные алюмосиликаты [9]. В этом случае речь чаще всего идет о газофазном нитровании аренов, где в качестве нитрующих веществ выступают оксиды азота, в частности NO_2 . Более того, такие цеолиты как H-морденит, H-Y, H-ZSM-5 и H-эрионит, были исследованы даже в газофазном нитровании нитробензола. Правда, они показали сравнительно низкую активность и невысокую стабильность, а продолжительность их непрерывной работы измеряется несколькими часами. Катализаторы на основе цеолитов Na-X и H-феррьерит позволяют получать динитробензол с выходом, не превышающим 25%, но при этом реакция идет с высокой селективностью.

В патентах [10–13] в качестве катализаторов газофазного нитрования ароматических соединений оксидами азота NO_2 , N_2O_3 и N_2O_4 рассмотрены катализаторы на основе H-морденита (Zeolon-900H, Zeolon-200H). Перед реакцией нитрования все катализаторы проходили стадию активации путем предварительной

обработки катализаторов в условиях реакции самим нитрующим агентом. Цеолит марки Zeolon 900H, имеющий отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 10$, оказался наиболее эффективным катализатором для газофазного нитрования ароматических соединений с использованием в качестве нитрующего вещества NO_2 .

Цеолит Zeolon-200H использовали и для газофазного нитрования толуола азотной кислотой [14]. Реакцию вели при 200°C и мольном отношении толуол : $\text{HNO}_3 = 1,4$. Цеолит оказался достаточно устойчивым к действию HNO_3 . Вместе с тем эффективнее был катализатор, полученный из монтмориллонита (слоистая глина). Применению цеолитов в качестве катализаторов нитрования посвящены работы [15–17].

Высокоэффективные катализаторы для парофазного нитрования бензола разбавленной HNO_3 получают из модифицированных цеолита-Y [18] и морденита [19]. Последний позволяет получать нитробензол при 170°C с выходом до 80–85% и производительностью 0,6 г/г·ч при стабильной работе в течение 120 ч.

Для нитрования бензола 65%-й HNO_3 в паровой фазе те же авторы [20] использовали в качестве катализаторов цеолиты ZSM-5 и клиноптилолит (природный цеолит). С целью изменения химического состава и физических свойств цеолитов исходные образцы подвергали различным предварительным обработкам, в частности ионному обмену, деалюминированию, термической обработке. Параллельно катализаторы охарактеризовывали различными физико-химическими методами. Основными факторами, влияющими на способность цеолитов проводить реакцию нитрования, по мнению авторов, являются структура цеолита, его кристалличность, доступность внешней поверхности микропор и отношение Si/Al. Из всех указанных характеристик главными, по мнению авторов, являются структура и кристалличность цеолита. Для удаления алюминия из решетки цеолита в работе использовали чередование высокотемпературной обработки образца и кислотной экстракции. Предполагается, что процесс деалюминирования сопровождается образованием вторичных пор и отложением в цеолите внекаркасного алюминия.

Наиболее активным и стабильным оказался катализатор из клиноптилолита [20]. На нем производительность по нитробензолу составила 0,65 г/г·ч. Интересно, что каталитическая активность, как для цеолита Y, так и для клиноптилолита, падает с уменьшением кристалличности. Авторы считают, что в цеолите Y и в мордените внекаркасный алюминий частично блокирует активные центры катализатора, делая их недоступными для реагирующих веществ. Для морденита эффект дезактивации увеличивался с повышением температуры прокаливания исходного образца. Полученные данные показывают, что катализаторы на основе цеолита Y и клиноптилолита, после соответствующей обработки могут реально претендовать на роль катализаторов для парофазного нитрования бензола разбавленной HNO_3 .

В работе [21] изучено использование цеолитных катализаторов для парофазного нитрования толуола азотной кислотой. Цеолиты позволяют получать более высокие значения соотношения $n\text{-HT} : o\text{-HT}$, чем в жидкофазном процессе. Однако цеолиты, имеющие одномерные каналы (H-морденит), в течение короткого отрезка времени теряют свою активность. Напро-

тив, цеолит с трехмерной системой каналов (цеолит H-бета) способен сохранять хорошую активность и селективность в течение 24 ч работы.

Возможность использования различных цеолитов (ZSM-5, ZSM-11, Zeolon-900H и др.) для газофазного нитрования ароматических углеводородов обсуждена и в работе [22]. Установлена зависимость изомерного состава получаемых продуктов от условий реакции. В выбранных условиях (NO_2 , $100\text{--}200^\circ\text{C}$) отчетливо проявляется *para*-ориентирующий эффект цеолитных катализаторов. По-видимому, парофазное нитрование на цеолитах протекает по электрофильному механизму, но как отмечают авторы, при повышении температуры может происходить либо смена механизма реакции на радикальный, либо изменение лимитирующей стадии.

Японские исследователи Х. Сато, К. Хиросе и соотр. [23–25] изучили парофазное нитрование бензола разбавленной HNO_3 на катализаторах, полученных из монтмориллонита. Оказалось, что каталитическая активность исходного H-монтмориллонита сравнительно мала, но после ионного обмена H-монтмориллонита с многовалентными катионами металлов (группы IIА–IIIА и IV–IVB Периодической таблицы) его активность резко повышалась, при этом увеличивалась и кислотность монтмориллонита. Степень повышения нитрующей активности катализатора зависит от типа вводимого в него катиона. Наибольшая конверсия HNO_3 (93,4%) достигается на Al-монтмориллоните (160°C): селективность по нитробензолу составляет 97,8%, а производительность катализатора равна 3,65 г/г·ч. Близкие результаты получены на Zr- и Fe-монтмориллонитах, а на монтмориллоните с катионами La и Mn удалось получить лишь весьма посредственные результаты. Авторы полагают, что различие в активности катализаторов объясняется различием в электроотрицательности металлических катионов. С повышением электроотрицательности катиона увеличивается поляризация молекул воды, адсорбируемых на катионе, что в свою очередь должно приводить к повышению брэнстедовской кислотности катализатора. Катионы Al^{3+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} имеют относительно высокие значения электроотрицательности, тогда как электроотрицательность катионов Cu^{2+} , La^{3+} , Mn^{4+} заметно ниже.

Селективность по нитробензолу на лучших образцах катализаторов достигала 99,8%. При этом на Al-монтмориллоните снижения конверсии HNO_3 не наблюдалось даже через 480 ч работы (объемная скорость по газу 900 ч^{-1}), а производительность катализатора составляла 0,64 кг/кг·ч. Полученные данные можно рассматривать как доказательство того, что реакция парофазного нитрования разбавленной HNO_3 на твердом катализаторе протекает с участием катионов нитрования NO_2^+ , образующихся на брэнстедовских центрах катализатора.

В патентах [26, 27] описано парофазное нитрование бензола азотной кислотой с H-морденитом. Катализаторы готовили из Na-формы морденита путем комбинированного применения ионного обмена и прокаливания. В результате такой обработки, с одной стороны, удаляются ионы Na, а с другой, из кристаллической решетки морденита уходят атомы Al, которые замещаются на атомы Si. По мнению авторов, атомы Al, удаленные из решетки, образуют оксидные

фрагменты в виде отдельной фазы, взаимодействующей с кристаллом морденита. Внерешеточную оксидную фазу можно удалить кислотной экстракцией.

Нитрование проводили в проточном реакторе при температурах 150 ° и 250 °С с использованием 65%-й HNO_3 . Оказалось, что каталитические свойства Н-морденита зависят от температуры предварительного прокаливания цеолита (выше 550 °С), причем нитрующие свойства цеолита улучшаются, если затем проводится кислотная экстракция. Авторы пришли к выводу, что единого способа получения оптимального цеолитного катализатора не существует. Для каждого конкретного случая требуется разрабатывать свою оптимальную методику предварительной подготовки и обработки катализатора, причем с постоянным контролем современными физико-химическими методами.

С точки зрения авторов [20, 27] эффективными катализаторами для газофазного нитрования бензола азотной кислотой могут быть контакты, полученные из клиноптилолита. Химический состав клиноптилолита может меняться в зависимости от месторождения. В ряде случаев катализаторы на основе клиноптилолита оказываются более активными, чем катализаторы из морденитов. Так, на лучших образцах катализаторов из клиноптилолита конверсия HNO_3 составила 82% при селективности около 99%. Как и для морденитов, нитрующие свойства катализаторов на основе клиноптилолита во многом зависят от способов предварительной обработки исходного цеолита.

Катализаторы на основе клиноптилолита характеризуются большей стабильностью, чем катализаторы на основе морденитов. Причина заключается в том, что объем пор клиноптилолита обусловлен в основном объемом микропор, который составляет всего 0,06—0,1 мл/г, и молекулы НБ не могут войти в поры клиноптилолита [20]. Напротив, объем пор у морденита лежит в пределах 0,2—0,4 мл/г, причем его пористая структура состоит из микропор, имеющих более широкие каналы. Поэтому при нитровании бензола на клиноптилолите реакция протекает преимущественно на внешней поверхности цеолита, а в случае морденита реакция может протекать в самих порах цеолита, что приводит к быстрому отравлению цеолита нитробензолом и торможению реакции.

Остановимся кратко на кислотных свойствах кристаллических и аморфных алюмосиликатных катализаторов.

Цеолиты и аморфные алюмосиликаты близки по химическому составу, но существенно различаются по физико-химическим свойствам. Аморфные алюмосиликаты состоят из тех же структурных единиц SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} , что и цеолиты, но цеолиты имеют выраженную пространственную кристаллическую структуру. Обзор кислотных свойств алюмосиликатов и цеолитов подробно изложен в [4, 28—30].

Исходя из современных представлений, кислотные центры в алюмосиликатах образуются при изоморфном замещении атомов Si атомами Al в кристаллической решетке SiO_2 , а также благодаря способности атома Al принимать электронную пару на свободную *p*-орбиталь при контакте молекулы воды с льюисовской кислотой.

Высокая кислотность цеолитов обусловлена присутствием в них мостиковых OH-групп, которые есть в небольшой концентрации и в аморфных алюмоси-

ликатах. Кислотность цеолитов и аморфных алюмосиликатов качественно одинакова и различается только количественно.

Кислотные свойства цеолитов зависят от многих факторов, среди которых основными являются: тип цеолита, количественное содержание в нем Si и Al, процедура предварительной обработки цеолита, концентрация гидроксильных групп, наличие в цеолите дополнительно введенных ионов металлов и др. Важным фактором, влияющим на кислотность цеолитов, является отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Область соотношений Si/Al в цеолитах, получаемых прямым синтезом, сильно ограничена, но существует ряд методов для изменения состава цеолитов. К ним можно отнести обработку цеолитов водяным паром, кислотную экстракцию Al из кристаллической решетки, обработку цеолитов различными кремнийорганическими соединениями или SiCl_4 . Высококремнеземные цеолиты, содержащие не более 10% Al_2O_3 , характеризуются функцией кислотности Гаммета $H_0 < -8,2$.

Существенное влияние на кислотные свойства цеолитов оказывает температура термообработки. При прокаливании цеолитов в интервале 500—600 °С образуются в основном брэнстедовские кислотные центры. При более высоких температурах концентрация брэнстедовских центров уменьшается, а увеличивается концентрация льюисовских центров. Роль последних в реакциях нитрования не установлена.

Металлоксидные катализаторы

Оксидные катализаторы можно считать наиболее перспективными каталитическими системами для парофазного нитрования различных ароматических соединений. Они более устойчивы к кислой среде, чем цеолиты, поэтому в качестве нитрующего агента можно использовать как оксиды азота, так и HNO_3 .

Шумахер с сотр. [31] предложили в качестве катализаторов парофазного нитрования тройные оксидные системы — комбинацию Al_2O_3 и SiO_2 с оксидами лантаноидов или редкоземельных элементов. В общем виде состав катализатора может быть записан формулой $(\text{Al}_2\text{O}_3)_a(\text{SiO}_2)_b(\text{M}_{2/n}\text{O})_c$, где M — катион металла из групп IB, IIB, VB, VIB, VII, VIII и VIII Периодической таблицы. Коэффициенты *a*, *b* и *c* определяют процентное содержание оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и $\text{M}_{2/n}\text{O}$, соответственно. Параметр *n* соответствует валентности катиона металла M. На указанных катализаторах конверсия нитрующего агента при 175—225 °С достигала 50% и более.

В парофазном нитровании замещенных ароматических соединений высокую активность проявляют смешанные оксиды металлов VB и IIB групп Периодической таблицы [32—35]. Состав катализаторов можно представить эмпирической формулой $(\text{MM}'_a\text{O}_b)(\text{NO}_2)_x$, где M и M' — металлы групп IIB и IIB соответственно; параметр *a* может меняться в пределах от 0,05 до 20, *b* — коэффициент, который зависит от валентности металлов M и M'; *x* изменяется от 0 до *b*. В качестве нитрующего агента используют 25—70% HNO_3 либо оксиды азота. При нитровании монозамещенных ароматических соединений на указанных катализаторах (150—250 °С) соотношение *para*-/*ortho*-изомеров составляло 2 : 1.

В качестве катализатора парофазного нитрования ароматических углеводородов диоксидом азота (150—

225 °С) в патенте [36] предлагается использовать оксидную фосфорванадиевую систему. Атомное соотношение фосфора и ванадия в катализаторе варьируется в достаточно широких пределах, от 1 : 2 до 2 : 1. При нитровании толуола на этом катализаторе удается получить отношение *n*-НТ : *o*-НТ ≈ 2.

В качестве катализатора нитрования можно использовать и сульфатированный ZrO₂ [37, 38]. По данным [39] такой катализатор позволяет нитровать даже ароматические вещества с низкой реакционной способностью.

Большой вклад в разработку оксидных катализаторов нитрования внесен японскими исследователями [23, 25, 40, 41]. Для нитрования бензола и хлорбензола оксидами азота предложены катализаторы, представляющие собой смесь двух или более оксидов, в частности, MoO₃—WO₃, MoO₃—TiO₂, WO₃—TiO₂, TiO₂—ZnO, TiO₂—SiO₂ и др. Катализаторы характеризуются высокой активностью и селективностью в образовании нитробензолов, причем активность сохраняется в течение длительного времени.

В качестве катализаторов парофазного нитрования бензола азотной кислотой была протестирована серия бинарных систем: TiO₂—WO₃, TiO₂—MoO₃, TiO₂—ZnO, TiO₂—ZrO₂, TiO₂—Al₂O₃, TiO₂—SnO₂, ZrO₂—WO₃. Из всех катализаторов наибольшую активность показали контакты, в которых основными составляющими являются оксиды TiO₂ или ZrO₂, в частности такие, как TiO₂—WO₃, ZrO₂—WO₃, TiO₂—MoO₃, TiO₂—ZnO. На них удалось получить конверсию HNO₃ 64,3—82,7% (при 160 °С), тогда как на катализаторах TiO₂—ZrO₂, TiO₂—Al₂O₃, TiO₂—SnO₂ конверсия HNO₃ не превышала 51%. Различие в активности катализаторов авторы связывают с различием в их кислотности.

Особенно подробно изучены нитрующие свойства системы TiO₂—WO₃. Найдено, что с увеличением содержания WO₃ концентрация кислотных центров в катализаторе увеличивается до 1,45 ммоль/г (при 25% WO₃), после чего начинает падать. Каталитическая активность изменяется симбатно изменению кислотности катализатора; максимум кислотности и максимум активности практически совпадают (конверсия

HNO₃ 82,0—83,2%) и соответствуют содержанию в катализаторе 25—40% WO₃. При этом селективность процесса близка к 97%.

Высокая конверсия HNO₃ (84,6%) достигается на катализаторе 30% WO₃—70% TiO₂. Этот же катализатор показал и хорошую стабильность: падение активности наблюдалось лишь через 480 ч работы. Производительность катализатора по нитробензолу в среднем составила 0,58 г/г·ч.

Проанализировав большую серию катализаторов, авторы пришли к выводу, что каталитическая активность твердых кислот зависит главным образом от их брэнстедовской кислотности. Рис. 1 показывает, как скорость газофазного нитрования бензола диоксидом азота зависит от концентрации и силы кислотных центров в катализаторах. Как видно, имеется прямая связь между способностью катализатора вести реакцию нитрования и его кислотными свойствами.

Поскольку реакция нитрования протекает по кислотному механизму с участием катионов NO₂⁺, катализатор для образования катиона NO₂⁺ из молекулы HNO₃ должен обладать достаточно сильной протонной кислотностью (*H*₀ > -3,0). Нитрующая активность катализатора должна напрямую зависеть от концентрации и силы брэнстедовских кислотных центров на поверхности катализатора.

Указанные катализаторы можно применять также для нитрования толуола и хлорбензола, а нитрующим агентом может быть 25—98% HNO₃. Возможность использования разбавленной HNO₃ (менее 60%) для реакции нитрования является существенным фактором, поскольку снижаются требования при выборе материалов для изготовления каталитической установки.

Х. Сато и сопр. [42] установили, что высокой активностью в парофазном нитровании бензола азотной кислотой обладают сульфатированные оксиды металлов. Их готовили, обрабатывая соответствующие оксиды серной кислотой с последующим кальцинированием при 500 °С. Полученные таким образом катализаторы SO₄²⁻/TiO₂(80%)—MoO₃(20%), SO₄²⁻/TiO₂(75%)—WO₃(25%) и SO₄²⁻/TiO₂ проявляли более высокую нитрующую активность (по сравнению с несulfатированными образцами). Данный эффект, по мнению авторов, объясняется увели-

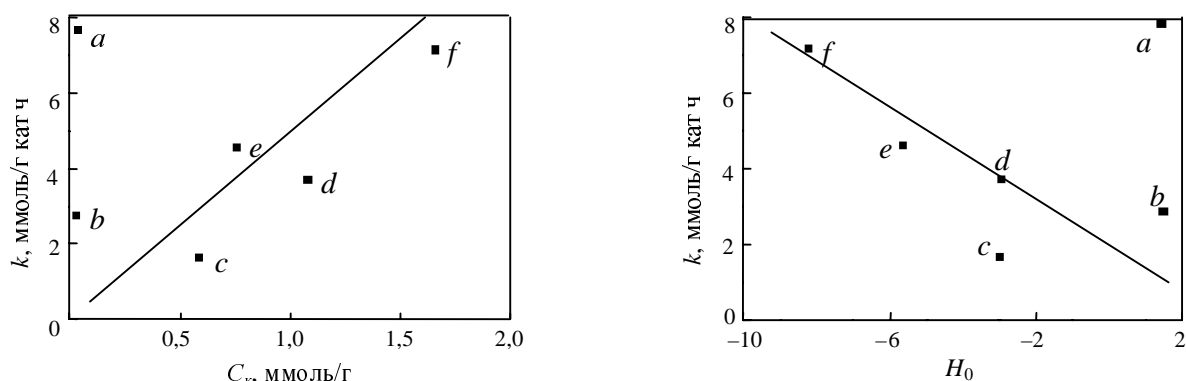


Рис. 1. Зависимость константы скорости нитрования *k* от концентрации *C_к* и силы кислотных центров *H*₀ в катализаторе [25]: Катализаторы: *a* — WO₃(95%)—MoO₃(5%); *b* — WO₃(90%)—TiO₂(10%); *c* — WO₃(10%)—TiO₂(90%); *d* — ZnO(7%)—TiO₂(93%); *e* — SiO₂(92%)—Al₂O₃(8%); *f* — SiO₂(81%)—Al₂O₃(19%). Условия опытов: мольное отношение NO₂/бензол/N₂ = 0,2/1,0/0,7, *T* = 150 °С, объемная скорость 220 ч⁻¹

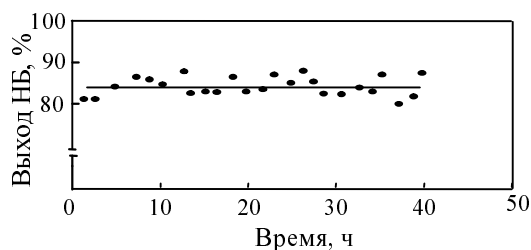


Рис. 2. Выход нитробензола в парофазном нитровании бензола азотной кислотой на 20%MoO₃—80%TiO₂.

170 °С, U₆ = 3 ч⁻¹; C₆H₆ : HNO₃ = 1 : 0,5; He = 600 мл/ч

чением бренстедовской кислотности. Среди изученных катализаторов наилучшим оказался образец SO₄²⁻/TiO₂(80%)—MoO₃(20%), выход нитробензола на нем составил 87%, производительность 0,72 кг/кг·ч.

В работах [43—48] проведено систематическое исследование катализаторов для парофазного нитрования бензола и толуола 65% HNO₃. Особенно подробно рассмотрены каталитические свойства MoO₃—TiO₂, WO₃—TiO₂, MoO₃—ZrO₂, SO₄²⁻/MoO₃—TiO₂. При изучении влияния способа приготовления катализаторов на их нитрующие свойства обнаружено, что наибольшую активность имеют катализаторы, получаемые методом соосаждения. Как показал рентгенофазовый анализ, получаемые соосаждением катализаторы аморфны и практически не содержат кристаллической фазы. При этом существует оптимальное соотношение входящих в катализатор оксидов, при котором катализатор проявляет наибольшую активность. В частности, для катализатора MoO₃—TiO₂ максимальная активность получается при соотношении MoO₃ : TiO₂ = 4 [45]. На рис. 2 приведены результаты испытания катализатора 20%MoO₃—80%TiO₂ в длительном эксперименте [46]. Как видно, катализатор обладает не только высокой активностью, но и хорошей стабильностью: за время эксперимента активность катализатора остается на постоянном уровне.

Причиной снижения активности катализатора может быть адсорбционное блокирование поверхности катализатора продуктом реакции НБ [47]. Кинетические исследования показывают, что скорость реакции нитрования хорошо подчиняется уравнению лэнгмюровского типа, учитывающему торможение продуктами реакции.

При использовании гетерополикислот в качестве катализаторов нитрования [42] установлено, что исходные гетерополикислоты H₃(PW₁₂O₄₀) и H₃(PMo₁₂O₄₀) проявляют сравнительно низкую активность. Однако она резко повышается после ионного обмена гетерополикислот с солями цезия и талия, в результате которого часть атомов водорода гетерополикислот замещается на катионы Cs⁺ или Tl⁺ с образованием соединений типа H_{1,5}Cs_{1,5}(PMo₁₂O₄₀), H_{1,5}Cs_{1,5}(PW₁₂O₄₀), H_{1,5}Cs_{1,5}(SiW₁₂O₄₀), H_{1,5}Tl_{1,5}(PMo₁₂O₄₀) и H_{1,5}Cs_{1,5}(PMo₁₂O₄₀)/0,5H₃PO₄. Так, если при нитровании бензола на исходной кислоте H₃PMo₁₂O₄₀ выход НБ составлял 46,2%, то на образце, содержащем катион Cs⁺ — H_{2,0}Cs_{1,0}(PMo₁₂O₄₀), выход НБ в 1,5 раза выше и равен 76,1%. Наблюдаемый эффект, по мнению авторов, обусловлен увеличением активной

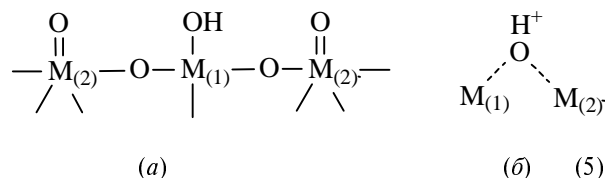
поверхности твердой кислоты, которое компенсирует даже потерю активных протонов. Действительно, как показали измерения, после проведения ионного обмена удельная поверхность катализатора возрастала с 1,4 до 16,9 м²/г. По сравнению с оксидными системами гетерополикислоты имеют меньшую стабильность. При работе образца H_{1,5}Cs_{1,5}(PMo₁₂O₄₀)/0,5H₃PO₄ в течение 9 сут при объемной скорости по газу 1500 ч⁻¹ выход НБ падает с 89,6 до 70%.

Главным фактором, определяющим активность твердых катализаторов нитрования, является наличие у них высокой бренстедовской кислотности. По своим свойствам большинство рассмотренных выше оксидных катализаторов можно отнести к твердым суперкислотам с кислотностью выше, чем у концентрированной H₂SO₄, т.е. с функцией кислотности Гаммета H₀ < -11,93 [49]. Суперкислотными свойствами обладают катализаторы на основе оксидов металлов IV и VI групп Периодической системы, сульфатированные оксиды TiO₂ и ZrO₂, гетерополикислоты.

Среди оксидных систем, способных вести реакцию нитрования, наиболее изучены катализаторы на основе TiO₂ и ZrO₂ [50—52]. Интересно, что сами оксиды TiO₂ и ZrO₂ характеризуются сравнительно слабой протонной кислотностью [28]. Так, авторы [53] установили, что на поверхности TiO₂ находятся гидроксильные группы, которые исчезают уже после прокаливания образцов в вакууме при 350 °.

Усиление бренстедовской кислотности TiO₂ и ZrO₂ наблюдается при образовании смешанных оксидных систем, которые наряду с TiO₂ или ZrO₂ содержат также WO₃, MoO₃ и др. [28, 51, 52]. Получают смешанные катализаторы чаще всего методами соосаждения или пропитки. По данным [54] суперкислотные центры при нанесении дополнительного оксида на готовый кристаллический оксид в достаточном количестве не образуются, они появляются только при нанесении на аморфные гидратированные формы.

Исследования методами УФ- и ИК-спектроскопии катализаторов, состоящих из TiO₂, ZrO₂, WO₃ и MoO₃, показывают, что на их поверхности присутствуют поливольфраматные или полимолибдатные фрагменты. Исходя из спектральных и термогравиметрических данных, предложен механизм формирования кислотных центров на поверхности смешанных оксидных катализаторов [55]:



где M₍₁₎ = Ti, Zr; M₍₂₎ = Mo, W

Данный механизм предполагает, что высокая кислотность появляется только в том случае, если при образовании связей типа M₍₁₎—O—M₍₂₎, происходит делокализация зарядов, причем кислотность тем выше, чем больше разбаланс зарядов. Если при этом на тетраэдре MO_n имеется избыточный отрицательный заряд, то для сохранения электронейтральности соединения необходимо присоединение к нему протонов (мостиковая структура б), в результате чего возникают существенно более сильные бренстедовские кислот-

ные центры. Структура *a* имеет свойства кислоты Бренстеда вследствие снижения электронной плотности на $M_{(1)}$ в результате индуктивного эффекта связей $M_{(2)}-O$.

Подобный механизм образования сильных кислотных центров проверялся авторами [28] на 31 двойном оксиде: в 28 случаях наблюдалось полное соответствие эксперимента гипотезе. Следовательно, между кислотностью оксидного катализатора и электроотрицательностью ионов металлов существует непосредственная связь. Чем выше средняя электроотрицательность системы, тем большую кислотность она должна иметь.

При изучении свойств пропиточного MoO_3/TiO_2 катализатора выяснено [52], что структура и морфология носителя TiO_2 при нанесении на него MoO_3 изменяется незначительно. При содержании MoO_3 менее 9% (мас.) на поверхности TiO_2 появляются изолированные молибдатные частицы. Увеличение концентрации MoO_3 приводит к образованию кристаллитов MoO_3 . Характерно, что пропиточный катализатор WO_3/TiO_2 имеет практически ту же структуру и морфологию, что и MoO_3/TiO_2 .

Важным фактором, влияющим на кислотность катализаторов является температура термообработки. Авторами [55a] показано, что в случае прокаливании катализатора MoO_3/ZrO_2 при температурах ниже 500 °C MoO_3 диспергируется в основном на поверхности ZrO_2 . Если же прокалывание вести при более высокой температуре, то образуется фаза $ZrMo_2O_8$.

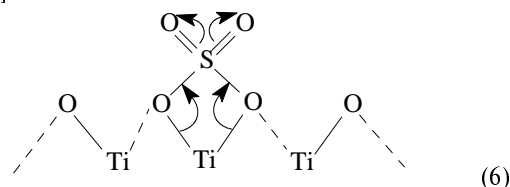
Как известно, одним из способов повышения кислотности оксидных систем является введение в них сульфат-ионов, или сульфатирование. Так, при введении ионов SO_4^{2-} в оксиды ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 их кислотность увеличивается [56, 57]. Наиболее сильные суперкислоты получаются при введении сульфат-ионов в гидроксиды циркония и титана, которые затем прокалывают при 600–650 °C.

Сульфатированные катализаторы на основе TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 , WO_3 подробно исследованы в работах [5, 25, 58]. Сульфатирование осуществляли обработкой исходных образцов серной кислотой с последующим прокалыванием. После сульфатирования активность катализаторов резко повышалась, например, после обработки серной кислотой катализатора 25% WO_3/TiO_2 его функция кислотности Гаммета H_0 возросла с 3,0 до 5,6.

Для практического использования в процессах нитрования большой интерес представляют сульфатированные оксиды SO_4^{2-}/ZrO_2 , SO_4^{2-}/TiO_2 — они являются твердыми суперкислотами и обладают высокой каталитической активностью в различных реакциях, в том числе и в реакции нитрования. Наиболее эффективным способом получения указанных твердых кислот является обработка гидроксидов циркония или титана соединениями, содержащими сульфатные группы [46]. При этом важно, чтобы промотированию подвергались именно гидроксиды металлов, а не их оксиды, так как введение групп SO_4^{2-} любым способом [H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ или через SO_2] на сформированную поверхность кристаллического оксида может не привести к образованию суперкислотных центров [56].

Кислотность сульфатированных систем зависит от концентрации и степени окисления серы на поверхности оксида. Из таких веществ, как H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2S_2O_3$, $(NH_4)_2S$, только первые два способны формировать суперкислотные центры, остальные же не оказывают никакого влияния на кислотность катализатора [3].

Исследования методом РФЭС сульфатированного TiO_2 , полученного пропиткой $Ti(OH)_4$ серной кислотой, показывают, что на поверхности образца находятся катионы Ti^{4+} и S^{6+} [56]. Образование суперкислотных центров в катализаторе, по мнению авторов, объясняется наличием серы в степени окисления +6. В [57, 59] предложены структуры активных центров в TiO_2 и ZrO_2 , модифицированных SO_4^{2-} . Эффект «суперкислотности» может быть связан с резким усилением льюисовской кислотности катиона металла M^{4+} в результате оттягивания электронов группой $S=O$ (6) [28]:



При гидратировании таких систем образуется бренстедовский кислотный центр в результате присоединения к ионам титана гидроксильной группы с высокоподвижным протоном. Можно предполагать, что бренстедовский кислотный центр в сульфатированных оксидных системах типа SO_4^{2-}/ZrO_2 образуется при протонировании мостикового атома кислорода [3]. Тогда в роли суперкислотных центров могут выступать делокализованные протоны, связанные одновременно с несколькими атомами кислорода группы SO_4^{2-} или решетки. Предложенная структура приведена на рис. 3.

В работе [59a] предполагается, что в сульфатированных образцах происходит растяжение и искажение поверхностных связей $Ti-O-S$. Это является причиной их увеличенной активности при взаимодействии с H_2O .

Приведенные схемы позволяют объяснить образование на поверхности сульфатированных оксидов металлов бренстедовских кислотных центров. Однако

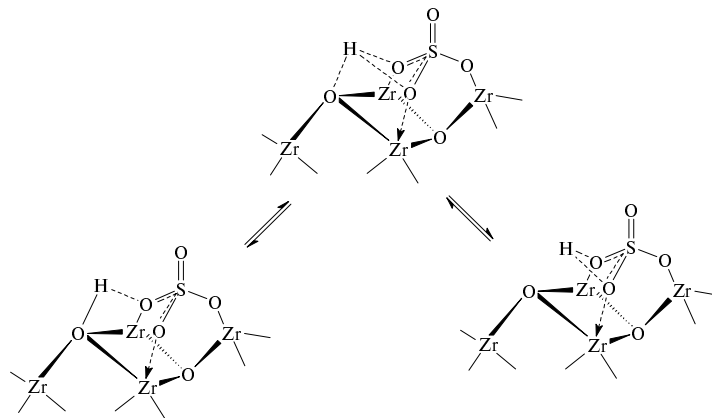


Рис. 3. Природа протонной кислотности сульфатированных оксидов (на примере SO_4^{2-}/ZrO_2) [3]

исследования $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, выполненные Д. Вардом [60] с использованием ИК- и рентгеновской спектроскопии, показывают, что на поверхности оксида наряду с сильными брэнстедовскими кислотными центрами присутствуют также и льюисовские кислотные центры, в роли которых выступают электронодефицитные ионы титана.

При получении сульфатированных катализаторов обычно вводят 0,5–8% (мас.) SO_4^{2-} , причем наибольшая кислотность получается при концентрации серы на поверхности около 2–3% (мас.) [61]. Максимальная активность оксида, в частности ZrO_2 , достигается при монослойном покрытии его поверхности анионами SO_4^{2-} , что соответствует 7–7,5% (мас.) S [62]. Увеличение содержания серы выше определенного предела может приводить к образованию неактивных форм, содержащих связи S—O—S [63].

В работах [36, 37, 64] катализатором нитрования служил $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. Чтобы повысить *n*-селективность $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ при нитровании толуола азотной кислотой, авторы [39, 65, 66] наносили на поверхность катализатора слой поливинилового спирта, обладающего молекулярно-ситовым действием. В результате удалось при 20 °С получить конверсию толуола 94–98%, но при сравнительно небольшой селективности по *n*-НТ — 43–46%.

Катализаторы на основе твердых носителей, модифицированных кислотами

Несмотря на то что большая часть работ посвящена разработке гетерогенных катализаторов, позволяющих вести нитрование без использования H_2SO_4 , часть работ направлена на модифицирование традиционного процесса нитрования с использованием неорганических кислот в качестве катализаторов. При этом преследуется цель уменьшить количество используемой H_2SO_4 , чтобы сделать процесс экологически более безопасным.

Одним из решений этой проблемы является нанесение H_2SO_4 на инертный носитель, который не разрушается по действием H_2SO_4 , например на SiO_2 [67, 68]. В этом случае появляется возможность проведения нитрования в проточном режиме. Для поддержания стабильности работы катализатора в реактор дополнительно подается небольшое количество H_2SO_4 [67]. Процесс протекает с высокой эффективностью и стабильностью.

Для нитрования бензола предлагается [69] использовать Al_2O_3 и некоторые алюмосиликаты с нанесенными на них H_2SO_4 или H_3PO_4 . Подобные каталитические системы описаны также в [70, 71]. Носитель пропитывают H_2SO_4 с последующим вакуумированием и сушкой при 130 °С. В готовом катализаторе содержится до 70% H_2SO_4 . Нитрование ведут при 25 °С в растворе CH_2Cl_2 ; нитрующим агентом служит 70–90% HNO_3 . В выбранных условиях бензол и толуол превращаются в соответствующие нитросоединения с выходом 98–100%; столь высокие выходы продуктов достигаются не более, чем за 1 ч. Процесс высоко селективен.

Интересен вариант нитрования толуола HNO_3 в паровой фазе при 80–180 °С и пониженном давлении [72]. Здесь в качестве катализаторов выступают SiO_2 или Al_2O_3 , пропитанные H_2SO_4 или H_3PO_4 и содержащие также добавки солей этих кислот. Выход НТ

составляет 76,6%, причем отношение *n*-НТ : *o*-НТ достигает 1,84. Скорость нитрования замещенных аренов (толуол, ксилолы) удается повысить путем введения в систему небольшого количества безводного CaSO_4 или CaO .

В качестве нитрующей смеси используют и раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$ в дихлорметане [74, 75], содержащий небольшую добавку H_2SO_4 . Этот раствор применяют либо в виде жидкости, либо наносят на силикагель. Особенно высокая активность указанной нитрующей смеси проявляется при нитровании нафталина: скорость нитрования нафталина почти в 7500 раз превосходит скорость нитрования бензола.

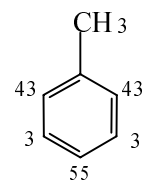
Для парофазного нитрования бензола диоксидом азота используют силикагель, пропитанный бензолсульфоной кислотой (170 °С, выход НБ составляет 75–77%) [76].

Нитрование толуола и нафталина

Как уже отмечалось, применение твердых катализаторов в процессах нитрования дает возможность изменить региоселективность нитрования в тех случаях, когда в реакции образуются изомерные нитросоединения. В частности, такая задача встает при нитровании толуола, в ходе которого образуются три изомера *o*-НТ, *n*-НТ и *m*-НТ. Среди них наибольшую ценность представляет *n*-НТ.

Для селективного получения *n*-НТ нитрование толуола ведут преимущественно на цеолитах обычно в жидкой фазе.

Как известно, метильная группа, входящая в толуол, активирует ароматическое кольцо и ускоряет электрофильное замещение. Если за единицу принять скорость замещения водорода в бензоле, то скорости замещения водорода в разных положениях толуола имеют следующие значения [77]:



(7)

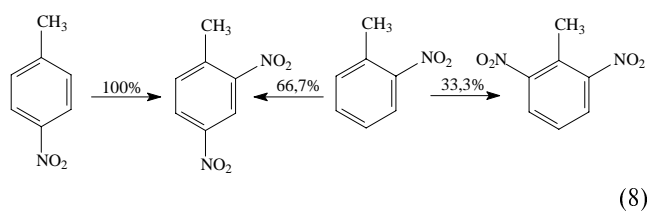
Под влиянием метильной группы скорость электрофильного замещения увеличивается во всех положениях ароматического кольца, но особенно сильно в *o*- и *n*-положениях. А если учесть, что в молекуле толуола имеется два *орто*-положения, то скорость образования *o*-НТ должна в 1,5 раза превышать скорость образования *n*-НТ.

При нитровании толуола смесью H_2SO_4 и HNO_3 образуются все три изомера: *o*-НТ — 59,4; *n*-НТ — 36,9; *m*-НТ — 4,2% [8], селективность для *n*-НТ ≈ 40%. Изменение условий жидкофазного нитрования, включая и температуру реакции, практически не сказывается на количественном соотношении изомеров НТ.

Для получения ДНТ или ТНТ процесс нитрования, как правило, проводят в два или три этапа с применением более жестких условий на каждой последующей стадии. При этом существенно увеличивается расход H_2SO_4 .

При серноокислотном жидкофазном нитровании НТ продукт содержит шесть изомеров ДНТ. Согласно [78], в техническом ДНТ содержится (в %): 2,4-ДНТ — 75,6; 2,6-ДНТ — 19,7; 3,4-ДНТ — 2,6; 2,3-ДНТ — 1,4; 3,6-ДНТ — 0,6; 3,5-ДНТ — 0,1. Наиболее ценным продуктом является изомер 2,4-ДНТ. Существует специальная технологическая схема выделения 2,4-ДНТ из смеси изомеров.

Одним из путей целенаправленного синтеза 2,4-ДНТ могло бы явиться нитрование чистого *n*-НТ. Если нитрованию подвергать индивидуальные изомеры *o*-НТ и *n*-НТ, то в реакции должны получаться преимущественно 2,4-ДНТ и 2,6-ДНТ, в соответствии с приведенной ниже схемой [78]:



o-НТ и *n*-НТ нитруются практически с одинаковой скоростью [79]. Из схемы видно, что если в качестве исходного соединения брать *n*-НТ, то можно получить практически чистый 2,4-ДНТ. В случае же нитрования *o*-НТ должна получаться смесь изомеров 2,4-ДНТ и 2,6-ДНТ, и тогда потребуются разделение смеси изомеров. Отсюда можно заключить, что для селективного получения 2,4-ДНТ достаточно иметь чистый *n*-НТ. Таким образом, задача по увеличению выхода изомера 2,4-ДНТ сводится к селективному нитрованию толуола в *n*-НТ, который затем может быть использован для синтеза 2,4-ДНТ.

Для повышения селективности образования *n*-НТ авторы [80—82] вели нитрование толуола на цеолитах типа морденита и цеолите бета. Наблюдалось увеличение содержания *n*-НТ в смеси нитротолуолов до 80%. По мнению авторов, данный эффект вызывается различием кинетических диаметров молекул *n*-НТ и *o*-НТ. Молекула *o*-НТ больше и не может выйти из узких каналов цеолита, что приводит к относительно увеличению содержания *n*-НТ в конечном продукте. Серьезным недостатком цеолитных катализаторов является их низкая стабильность, особенно при нитровании тяжелых ароматических углеводородов.

Исследование образования нитротолуолов на различных цеолитных катализаторах в условиях парофазного нитрования толуола HNO₃ [20, 21] показывает, что цеолиты, имеющие узкие и длинные каналы (например, Н-морденит) сравнительно быстро теряют активность, поскольку продукты реакции, заполняя каналы цеолита, блокируют доступ реагентов к внутреннему объему цеолита. Напротив, цеолиты с трехмерной системой каналов (Н-бета) способны сохранять свою активность и селективность на протяжении 5—10 ч работы [83], что объясняется большей доступностью всего объема цеолита. Диаметр пор цеолита Н-бета составляет 6,4 Å, что больше диаметра молекулы *n*-НТ, но меньше диаметра молекул *o*-НТ, *m*-НТ и тем более ДНТ [80]. Поэтому рост *para*-селективности реакции на цеолите Н-бета происходит в результате удерживания более объемных продуктов (*o*-НТ, *m*-НТ) в порах цеолита. Однако это неизбежно

приводит к сравнительно быстрой дезактивации катализатора. По данным [84], при нитровании толуола на цеолите бета селективность для *n*-НТ составляет не менее 50%.

В работе Принса и сотр. [85] проводилось нитрование толуола в паровой фазе на цеолитах Н-бета и ZSM-5 с использованием 65%-й HNO₃. Авторы подтвердили тот факт, что цеолиты способны вести реакцию с более высокой *para*-селективностью по сравнению с другими катализаторами, не обладающими микропористой структурой. Лучшие результаты показал цеолит Н-бета, который имел также хорошую стабильность; отношение *n*-НТ/*o*-НТ ≈ 1,0÷1,1. Однако через 5—6 ч непрерывной работы наблюдалось резкое снижение активности и селективности катализатора, по-видимому, из-за сильного блокирования поверхности продуктами реакции.

Повысить селективность образования *n*-НТ (до 70%) в присутствии цеолитов (в растворе) удастся, если в качестве нитрующих агентов использовать алкил- или арилнитраты, в частности этилнитрат [86, 87], бензоилнитрат [88—90] или пропилнитрат [71, 91, 92]. Так, при нитровании толуола бензоилнитратом на ZSM-11 и пентасиле авторам удалось получить отношение *n*-НТ : *o*-НТ = 4 : 1 [88]. Однако после пропитки цеолита ZSM-11 раствором трибутиламина в гексане с последующей сушкой был получен продукт, в котором соотношение *o*-НТ : *m*-НТ : *n*-НТ составило 1,5 : 0,5 : 98. Столь резкое повышение *para*-селективности реакции, по мнению авторов, объясняется тем, что трибутиламин ингибирует кислотные центры, которые находятся на внешней поверхности цеолита. В результате этого наиболее активными оказываются кислотные центры, расположенные в каналах цеолитов, вследствие чего реакция нитрования протекает только в каналах цеолитов. При этом в полной мере проявляется эффект, обусловленный различием кинетических диаметров молекул *o*-НТ и *n*-НТ и приводящий к удерживанию в порах цеолитов более объемного *o*-НТ. В итоге наблюдается резкое повышение выхода *n*-НТ.

С помощью цеолитов удастся изменить также соотношение между образующимися в реакции изомерами ДНТ. Так, при нитровании толуола HNO₃ на фожазите в растворе, содержащем (CH₃CO)₂O, выход ДНТ в течение 2 ч достигает 94%, причем соотношение 2,4-ДНТ : 2,6-ДНТ ≈ 10. При использовании цеолита Н-бета выход ДНТ в тех же условиях приближается к 99% при соотношении 2,4-ДНТ : 2,6-ДНТ ≈ 17. Столь высокие показатели процесса при получении ДНТ, особенно для изомера 2,4-ДНТ, связаны, по-видимому, с присутствием в смеси уксусного ангидрида. Как известно, при взаимодействии HNO₃ с уксусным ангидридом *in situ* может образоваться ацетилнитрат — эффективный нитрующий агент [93, 94]. Ацетилнитрат легко нитрует бензол, толуол, бензойную кислоту, фенол, нафталин в их мононитропроизводные, причем почти с теоретическим выходом [93]. Получить ДНТ в одну стадию удастся при нитровании толуола на цеолитах, в частности на цеолите НУ, с использованием смеси HNO₃ и (CF₃CO)₂O [95, 96].

Демыгин [48] использовал совершенно иной подход для повышения селективности образования *n*-НТ в условиях парофазного нитрования толуола азотной

кислотой на металлоксидных катализаторах типа $\text{MoO}_3\text{—TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{—TiO}_2$. Автор исходил из того, что метильная группа толуола может создавать определенные стерические затруднения для взаимодействия *орто*-углеродных атомов толуола с катализатором. Чтобы такой эффект проявлялся в максимальной степени, катализатор должен содержать тяжелые переходные металлы, в частности Mo, W, Pt, которые способны прочно удерживать ароматические углеводороды за счет образования адсорбционных π -комплексов.

Автору удалось найти условия, при которых достигается практически 100% конверсия толуола. Однако при высоких конверсиях, кроме изомеров НТ, получают также динитротолуолы, в частности 2,6-ДНТ и 2,4-ДНТ. К росту отношения *n*-НТ : *о*-НТ приводят повышение температуры и уменьшение мольного отношения $\text{HNO}_3 : \text{C}_7\text{H}_8$.

Чтобы оценить влияние природы катализатора на *пара*-селективность нитрования, проведено тестирование серии катализаторов, различающихся как составом, так и способом приготовления (рис. 4). Некоторые образцы содержали добавку Pt.

Как видно, наибольшую *пара*-селективность проявляют вольфрамитановые катализаторы, особенно образцы, содержащие Pt. Молибдентитановые катализаторы существенно им уступают. На рис. 5 приведены результаты нитрования толуола на катализаторе WO_3/TiO_2 (*n*-НТ : *о*-НТ $\approx 4\text{—}4,5$, что соответствует селективности по *n*-НТ более 80%).

Неплохие результаты по нитрованию аренов были получены на монтмориллоните с нанесенными на него нитратами металлов, при этом в реакционную смесь добавлялся $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ [97—100]. Наибольшей нитрующей активностью обладают нитраты Cu, Al, Bi, Cr, Mg. В ряде опытов при нитровании толуола выход

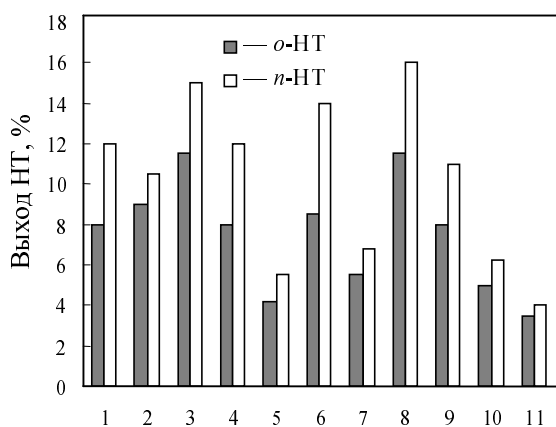


Рис. 4. Диаграмма выхода изомеров НТ при парофазном нитровании толуола 65%-й HNO_3 на оксидных катализаторах:

1 — 60% WO_3/TiO_2 (с); 2 — 30% WO_3/TiO_2 (с);
3 — 30% WO_3/TiO_2 (п); 4 — 15% WO_3/TiO_2 (п);
5 — 5% WO_3/TiO_2 (п); 6 — 0,5% Pt/15% WO_3/TiO_2 ;
7 — 2,5% Pt/30% WO_3/TiO_2 ; 8 — 50% C/30% WO_3/TiO_2 ;
9 — 20% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$; 10 — 50% C/20% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$;
11 — TiO_2 ; (с) — соосажденный, (п) — пропиточный.
Условия опытов: 230 °С; $\text{HNO}_3 : \text{C}_7\text{H}_8 = 1,5$, $U_T = 1 \text{ ч}^{-1}$,
 $\text{He} = 600 \text{ мл/ч}$.

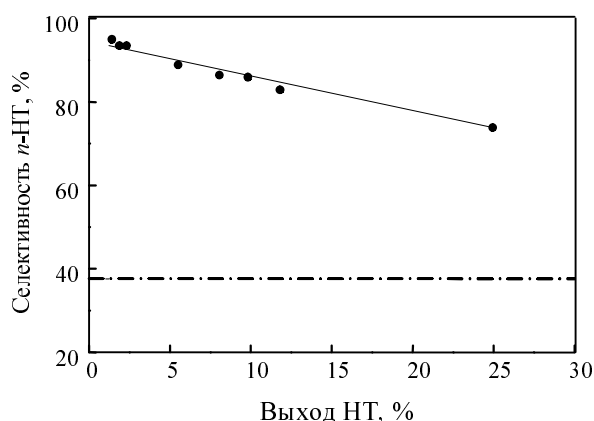


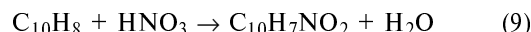
Рис. 5. Зависимость *пара*-селективности от выхода нитротолуолов на катализаторе 0,5%Pt/15% WO_3/TiO_2 (штрих пунктир — селективность жидкофазного нитрования)

НТ через 3 ч от начала опыта достигал 70%, а через 20 ч приближался к 100%. Изменяя условия реакции, можно направить ее в сторону образования либо НТ, либо ДНТ [97—99]. Выход последних заметно увеличивается при введении в реакционную смесь небольшой добавки HNO_3 .

Большой интерес представляет применение гетерогенных катализаторов для нитрования нафталина. Дело в том, что при нитровании нафталина в присутствии твердых катализаторов появляется возможность, как и в случае толуола, изменить соотношение между образующимися изомерами нитросоединений, в первую очередь, динитронафталинов (ДНН).

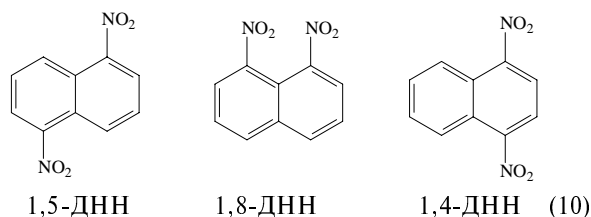
При жидкофазном нитровании нафталина смесью HNO_3 и H_2SO_4 получается продукт, который состоит из смеси изомеров НН и ДНН. Число изомеров ДНН, как правило, растет с увеличением степени нитрования нафталина.

Поскольку сам нафталин обладает высокой реакционной способностью, для получения НН можно использовать чистую HNO_3 :



Образующийся при этом продукт представляет собой α -НН, содержащий до 2—3% β -НН. В нем также содержится небольшое количество продуктов окисления: фталевые, нитробензойные и нитрофталевые кислоты, а также нитронафтолы [1]. По мере увеличения крепости кислотной смеси и температуры нитрования растет интенсивность окислительных процессов, приводящих к разрушению одного кольца нафталина.

ДНН обычно получают нитрованием НН смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 . Продукт состоит в основном из изомеров 1,5-ДНН и 1,8-ДНН с небольшой примесью изомера 1,4-ДНН:



Выход изомера 1,8-ДНН в 1,5 раза превышает выход 1,5-ДНН. Это соотношение между изомерами 1,5-ДНН и 1,8-ДНН практически не зависит от условий нитрования.

Число работ, посвященных получению ДНН в присутствии гетерогенных катализаторов, сравнительно невелико. В большинстве исследований рассматривается в основном жидкофазное нитрование нафталина в НН.

Нитрование нафталина дымящейся HNO_3 приводит к образованию ДНН уже при комнатной температуре [101]. Ионе с сотр. [102] проводили нитрование нафталина в α -НН в присутствии различных цеолитных катализаторов (эрионит, цеолит бета, ZSM-5, ZSM-12). В качестве нитрующего агента использовали 70%-ю HNO_3 . Авторам не удалось обнаружить образования ДНН.

Авторы [103–105] проводили нитрование α -НН азотной кислотой в присутствии кислотных ионообменных смол, таких как Nafion[®]. Эти обменные смолы имеют сравнительно невысокую активность. Конверсия α -НН во всех опытах не превышала 31–44%, хотя соотношение 1,5-ДНН : 1,8-ДНН достигало значений 1,5÷1,65. Однако в продуктах были обнаружены также сопоставимые количества ТНН. При нитровании α -НН смесью нитрозилсерной и азотной кислот при комнатной температуре в среде CCl_4 получалась смесь 1,3-ДНН и 1,5-ДНН [106].

В работе [107] исследовалось нитрование α -НН ацетилнитратом на слоистой глине — монтмориллоните. Выбранный авторами монтмориллонит, наряду с развитой поверхностью (200–250 м²/г), имел также сравнительно высокую кислотность — 900 ммоль/г. Выход ДНН составил около 90%, однако соотношение 1,5-ДНН : 1,8-ДНН не превышало 0,5–0,6 и приближалось к значению, которое получается при жидкофазном нитровании нафталина. По всей видимости, нитрование нафталина в этом случае протекает на внешней поверхности катализатора, и структурные свойства монтмориллонита не играют существенной роли для протекания реакции.

В работе Демыгина [48] рассмотрено образование ДНН в условиях парофазного нитрования нафталина 65%-й HNO_3 (100–200 °С) на металлоксидных катализаторах, содержащих оксиды WO_3 , MoO_3 , TiO_2 . Ис-

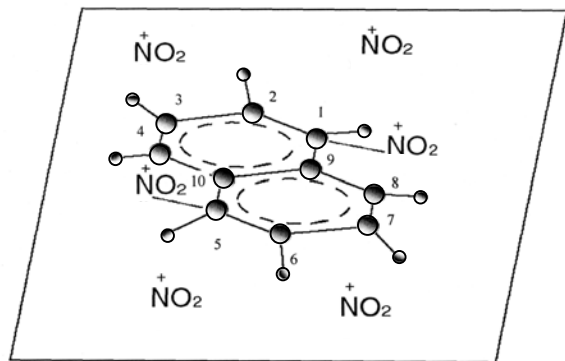


Рис. 6. Возможная структура адсорбционного центра при нитровании нафталина в ДНН на металлоксидном катализаторе, содержащем тяжелый переходный металл [48]

пользование указанных катализаторов позволяет повысить селективность образования 1,5-ДНН, но для этого необходимо, чтобы замещение двух водородных атомов нафталина на группы NO_2 проходило на одном адсорбционном центре (рис. 6). По мнению автора, это условие может выполняться в том случае, если в состав катализатора входит тяжелый переходный металл (Mo, W, Pt), который способен образовывать прочную π -связь с ароматическим углеводородом, что приводит к плоской адсорбции нафталина на катализаторе.

Конверсия нафталина во всех опытах близка к 100%, при этом основными продуктами нитрования являются α -НН, 1,5-ДНН и 1,8-ДНН. Найдено, что на отношение 1,5-ДНН : 1,8-ДНН влияют главным образом температура реакции и молярное отношение HNO_3 : нафталин. Автор протестировал большую серию катализаторов, которые различаются не только своим составом, но и способом приготовления (рис. 7).

Как видно, для многих катализаторов выход 1,5-ДНН оказывается не только сопоставимым с выходом 1,8-ДНН, но и превосходит его.

Результаты работы [48] приводят к выводу, что селективность образования изомера 1,5-ДНН в рассмотренных условиях связана с адсорбционными свойствами гетерогенного катализатора. Высокая региоселективность проявляется только в том случае, если катализатор содержит тяжелый переходный металл (W или Pt), способный прочно хемосорбировать нафталин на своей поверхности. Подтверждением этому служит тот факт, что на катализаторе $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, обладающем высокой кислотностью, но не содержащем тяжелый переходный металл, реакция идет, как и в жидкофазном процессе с преимущественным образованием 1,8-ДНН, т.е. с низкой региоселективностью.

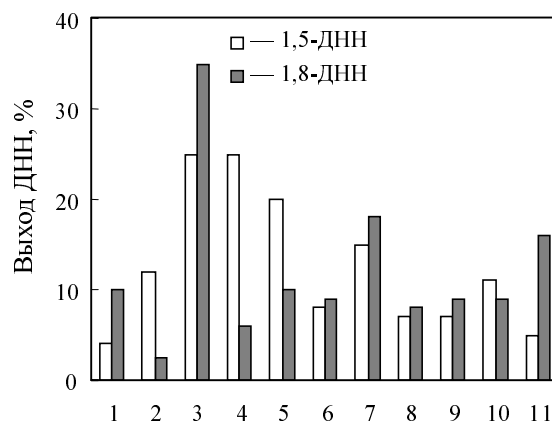


Рис. 7. Диаграмма парофазного нитрования нафталина на оксидных катализаторах:

- 1 — TiO_2 ; 2 — 15% WO_3/TiO_2 (п); 3 — 60% WO_3/TiO_2 (с);
- 4 — 50% $\text{C}/30\% \text{WO}_3/\text{TiO}_2$; 5 — 0,5% $\text{Pt}/15\% \text{WO}_3/\text{TiO}_2$;
- 6 — 20% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (с); 7 — 50% $\text{C}/20\% \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$;
- 8 — 2,5% $\text{Pt}/20\% \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$;
- 9 — 1% $\text{Pt}/49\% \text{C}/20\% \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$;
- 10 — 10% $\text{SnO}_2/20\% \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$; 11 — 15% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$;

(с) — соосажденный, (п) — пропиточный.
Условия опытов: 190 °С, HNO_3 : C_{10}H_8 = 4, $U_{\text{H}} = 0,25 \text{ ч}^{-1}$, $\text{He} = 600 \text{ мл/ч}$.

ЛИТЕРАТУРА

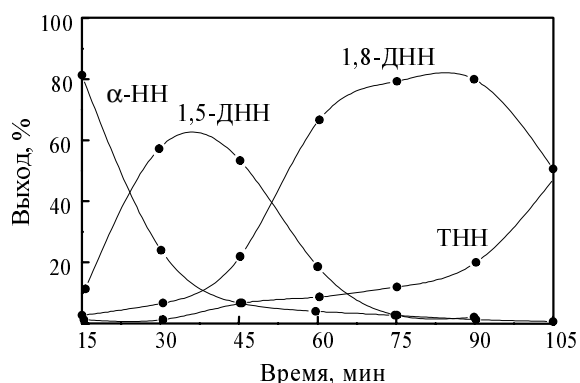


Рис. 8. Последовательность выхода из реактора продуктов нитрования нафталина на катализаторе 30%WO₃/TiO₂ (190 °С, HNO₃ : нафталин = 4)

При использовании периодической подачи нафталина в реактор (в виде раствора в нитробензоле) продукты нитрования нафталина выходят из реактора не одновременно, а в последовательности: α-НН, 1,5-ДНН, 1,8-ДНН, ТНН (рис. 8).

Различие в степени удерживания изомеров 1,5-ДНН и 1,8-ДНН на катализаторе, как отмечает автор [48], позволяет получать фракции продукта с отношением 1,5-ДНН : 1,8-ДНН > 4.

* * *

Таким образом, использование гетерогенных катализаторов в процессах нитрования открывает новые возможности для разработки экологически безопасного («зеленого») процесса нитрования ароматических углеводородов.

К настоящему времени известен ряд гетерогенно-каталитических систем, способных вести реакцию нитрования. В плане практического использования наибольший интерес, по-видимому, представляют катализаторы на основе цеолитов и смешанных оксидов металлов IV и VI групп Периодической таблицы. Ряд каталитических систем не только обладают высокой кислотностью, необходимой для реакции нитрования, но и проявляют хорошую стабильность в присутствии HNO₃. Немаловажное значение имеет и то обстоятельство, что многие цеолитные и металлоксидные катализаторы, пригодные для процессов нитрования, достаточно хорошо изучены и охарактеризованы различными физико-химическими методами.

Парофазное нитрование в присутствии гетерогенных катализаторов имеет ряд преимуществ по сравнению с жидкофазным процессом. К ним можно отнести снижение отходов производства, легкость разделения продуктов реакции, возможность проведения процесса по непрерывной технологической схеме и повышение селективности при нитровании замещенных производных бензола или нафталина. Все это вселяет уверенность в том, что нитрование на гетерогенных катализаторах может стать реальной основой для создания крупномасштабных производств, не создающих серьезных экологических проблем.

1. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М. Госхимиздат, 1955.
2. Sheldon R.A., Downing R.S. Appl. Catal., A: General, 1999, v. 189, p. 163—183.
3. Иванов А.В., Кустов Л.М. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2000, т. 44, № 2, с. 21—53.
4. Rabo J.A., Gajda G.J. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1990, v. 31, № 4, p. 385—430.
5. Кустов Л.М. Дисс. ...докт. хим. наук, ИОХ РАН, Москва, 1991.
6. Hughes E.D., Ingold C.K., Reed R.I. J. Chem. Soc., 1950, p. 2400—2440.
7. Blackwell E.L., Hughes E.D., Ingold C.K. Ibid., 1952, p. 28—38.
8. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М.: ГНТИ «Оборонгиз», 1960.
9. US Patent 4754083, 1988.
10. EP 0053053, 1976.
11. EP 0078247 A2,B1, 1983.
12. EP 0092372 A1,B1, 1983.
13. US Patent 4107220, 1978.
14. US Patent 4418230, 1983.
15. Germ Patent 2828433.
16. Holderich W.F., Bekkum H. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, v. 58, p. 677—684.
17. Smith J.M., Liu H.Y., Resasco D.E. Ibid., 1997, v. 111, p. 199—206.
18. Berthe L.E., Kouwenhoven H.W., Prins R. Ibid., 1993, v. 78, p. 607—614.
19. Berthe L. E., Kouwenhoven H.W., Prins R. Appl. Catal., A: Chemical, 1995, v. 129, p. 229—250.
20. Berthe L.E., Kouwenhoven H.W., Prins R. Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, v. 84, p. 1973—1980.
21. Vassena D., Kogelbauer A., Prins R. Proc. Europa Cat. 3, 1997, v. 2, p. 816.
22. Салахутдинов Н.Ф., Ионе К.Г., Кобзарь Е.А., Малышева Л.В. Ж. орган. химии, 1993, т. 29, № 3, с. 546—558.
23. Sato H., Hirose K., Nagai K. e. a. Appl. Catal., A: Chemical, 1998, v. 175, p. 201—207.
24. EP 0343048 A1, B1, 1993.
25. Sato H., Hirose K. Appl. Catal., A: Chemical, 1998, v. 174, p. 77—81.
26. US Patent 5324872, 1994.
27. US Patent 5334781, 1994.
28. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Под ред. А.Л. Клячко. М.: Мир, 1993.
29. Van Hoof J.H.C., Roelofs J.W. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, v. 58, p. 242—254.
30. Van Santer R. Ibid., 1994, v. 85, p. 273—282.
31. US Patent 4415744, 1983.
32. US Patent 4600702, 1986.
33. US Patent 461733, 1986.
34. US Patent 462813, 1986.
35. EP 0078247 A2,B1, 1983.
36. US Patent 4347389, 1982.
37. Наги Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г. Вестник АН УССР. Химия, 1990, т. 39, № 7, с. 1500—1502.
38. Parida K.M., Patmayak P.K. Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, v. 113, p. 247—250.
39. Наги Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1990, № 7, p. 1650—1652.
40. US Patent 4551568, 1985.
41. US Patent 5004846, 1991.
42. Sato H., Nagai K., Yoshioka H., Nagaoka Y. Appl. Catal., A: Chemical, 1998, v. 175, p. 209—213.
43. Greish A.A., Demygin S.S., Kustov L.M. CHISA 2002, Prague, Czech. Republic 25—29 August 2002, Book 1, p. 303—304.
44. Greish A.A., Demygin S.S. TOCAT 4, Tokyo, Japan 2002, 14—19 July, p. 501.
45. Грейш А.А., Демьгин С.С., Кустов Л.М. Катализ в промышленности, 2002, № 4, с. 4—9.

46. *Грейш А.А., Демьгин С.С., Кустов Л.М.* Там же, 2002, № 6, с. 27–3.
47. *Грейш А.А., Демьгин С.С., Кустов Л.М.* Там же, 2003, № 3, с. 45–51.
48. *Демьгин С.С.* Дисс.... канд. хим. наук, Москва, 2002.
49. *Yadav G.D., Nair J.J.* Microporous and Mesoporous Materials, 1999, v. 33, p. 1–48.
50. *Busca G.* Catal. Today, 1998, v. 41, № 1–3, p. 191–206.
51. *Zhang Y., Xiong G., Yang W., Fu X.* Ibid., 2001, v. 68, № 1–3, p. 89–95.
52. *Nova L., Lietti L., Casagrande L. e. a.* Appl. Catal., B: Environmental, 1998, v. 17, № 3, p. 245–258.
53. *Yates D.J.C.* J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 746–751.
54. *Иванов А.В.* Дисс.... канд. хим. наук, ИОХ РАН, Москва, 1997.
55. *Afanasiev P., Geanet C., Breyse M. e. a.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, v. 90, p. 193–198.
- 55a. *Reddy B.M., Chowdhury B., Reddy E.P., Fernandez A. J.* of Molec. Cat. A: Chemical, 2000, v. 162, p. 431–441.
56. *Arata K.* Adv. in Catal., 1990, v. 37, p. 165–174.
57. *Yamaguchi T.* Appl. Catal., A: General, 1991, v. 61, p. 1–12.
58. *Назу Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г.* Вестник АН УССР. Химия, 1990, т. 39, № 7, с. 1500–1502.
59. *Иванов А.В., Кустов Л.М.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2000, т. 44, № 2, с. 21–53.
- 59a. *Strelko V.V.* Proc. Eurocat 5, 2001. Book of abstracts 5. 10-P-37.
60. *Yamaguchi T., Jin T., Tanabe K.* J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 31–48.
61. *Ward D.A., Ko E.I.* J. Catal., 1994, v. 150, p. 18–24.
62. *Chen F.R., Cjudurier G., Joly J.-F., Vedrine J.C.* J. Catal., 1993, v. 143, p. 616–629.
63. *Nascimento P., Akrotopoulou C., Oszagyan M. e. a.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, v. 75, p. 1185–1193.
64. *Parida K.M., Pattmayak P.K.* Catal. Lett., 1997, v. 47, p. 255–257.
65. *Yadav G.D., Nair J.J.* Catal. Lett., 1999, v. 62, p. 49–52.
66. *Yadav G.D., Nair J.J.* Microporous and Mesoporous Materials, 1999, v. 33, p. 1–48.
67. US Patent 5030776, 1991.
68. *Smith A.C., Narvaez L.D., Akins B.G. e. a.* Synth. Commun., 1999, v. 29, № 23, p. 4187–4192.
69. US Patent 3928476, 1975.
70. *Kogelbauer A., Vassena D., Prince R., Armor J.N.* Catal. Today, 2000, v. 55, p. 151–160.
71. *Riego J.M., Sedin Z., Zaldivar J.M. e. a.* Tetrahedron Lett., 1996, v. 37, № 4, p. 513–516.
72. US Patent 4112006, 1978.
73. US Patent 3957889, 1976.
74. *Mellor J.M., Mittoo S., Parkes R., Millar R.W.* Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 8019–8024.
75. *Dincture S., Ridd J.H.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1982, v. 8, p. 965–969.
76. Jap. Patent I-213256, 1989.
77. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии, М.: Мир, 1973.
78. *De Beule P.* Bull. Soc. Chim., 1933, v. 42, p. 27–36.
79. *Kobe K.A., Skinner C.G., Prindle H.B.* Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 785–789.
80. *Dagade S.P., Waghmode S.B., Kadam V.S., Dondare M.K.* Appl. Catal., A: General, 2002, v. 226, p. 49–61.
81. *Назу Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г.* Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1989, № 8, с. 1933–1934.
82. *Vassena D., Malossa D., Kogelbauer A., Prince R.* Proc. 12th Int. Zeolite Conf., 1999, p. 1471–1476.
83. *Vassena D., Kogelbauer A., Prince R.* Catal. Today, 2000, v. 60, № 3–4, p. 275–287.
84. *Haouas M., Kogelbauer A., Prince R.* Catal. Lett., 2000, v. 70, p. 61–65.
85. *Vassena D., Malossa D., Kogelbauer A., Prins R.* 12th Int. Zeolite Conf. — 1999, Materials Research Society, p. 1471–1476.
86. *Cornelis A., Gerstmans A., Laszlo P.* Chem. Lett., 1988, v. 11, p. 1839–1842.
87. *Smith K., Musson A., DeBoos G.A.* J. Org. Chem., 1998, v. 63, № 23, p. 8448–8454.
88. *Nagy S.M., Yarovoy K.A., Shakirov M.M. e. a.* J. Molec. Catal., 1991, v. 64, p. 31–34.
89. *Attina M., Cacace F.* Gazz. Chim. Ital., 1988, v. 118, № 4, p. 241–248.
90. *Attina M., Cacace F., Ricci A.* Tetrahedron, 1988, v. 44, № 7, p. 2015–2020.
91. *Moodie R.B., Schofield K., Wait A.R.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1984, v. 5, p. 921–926.
92. *Dove M.F.A., Manz B., Montgomery J. e. a.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1998, v. 10, p. 1589–1590.
93. *Ingold C.K., Smith E.* J. Chem. Soc., 1938, p. 905–916.
94. *Vassena D., Kogelbauer A., Prince R.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, v. 125, p. 501–506.
95. *Smith K., Gibbins T., Millar R.W., Claridge R.P.* Perkin 1, 2000, v. 16, p. 2753–2758.
96. *Olah G.A., Prakash V., Reddy G.K., Prakash S.* Synthesis, 1992, v. 11, p. 1087–1089.
97. *Laszlo P., Vandormael J.* Chem. Lett., 1988, v. 11, p. 1843–1846.
98. *Cornelis A., Delaude L., Gerstmans A., Laszlo P.* Tetrahedron Lett., 1988, v. 29, № 44, p. 5657–5660.
99. *Gigante B., Prazeres A.O., Marchelo-Curto M.J. e. a.* J. Org. Chem., 1995, v. 60, № 11, p. 3445–3447.
100. *Samajdar S., Becker F.F., Banik B.K.* Tetrahedron Lett., 2000, v. 41, p. 8017–8020.
101. *Ward E.R., Johnson C.D., Day L.A.* J. Chem. Soc., 1959, p. 487–493.
102. *Бахвалов О.В., Ионе К.Г.* Ж. прикл. химии, 1995, т. 68, № 1, с. 49–53.
103. Patent WO 9912886, 1999.
104. Patent WO 9912887, 1999.
105. US Patent 6242656, 2001.
106. *Warma P.* J. Amer. Chem. Soc., 1930, v. 47, p. 629–631.
107. Patent WO 9419310, 1994.