

УДК 544.47, 661.717.2

Исследование каталитической активности природных цеолитов в реакции газофазного нитрования ароматических соединений

А. П. КОСКИН¹, К. С. ГОЛОХВАСТ², И. Г. ДАНИЛОВА¹, А. А. ВЕДЯГИН^{1,3}, И. В. МИШАКОВ^{1,3}¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: koskin@catalysis.ru

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток 690950 (Россия)³Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630092 (Россия)

(Поступила 02.10.12; после доработки 05.12.12)

Аннотация

Исследован альтернативный газофазный процесс нитрования, в котором взаимодействие ароматического субстрата (бензол/толуол) с нитрующим агентом (68 мас. % водный раствор HNO_3 или смесь нитрозных газов) происходит на неподвижном слое твердокислотного катализатора. Исследованы физико-химические свойства (элементный состав, кислотность, кристалличность) и каталитические свойства образцов природных цеолитов, отобранных на месторождениях Сибири и Дальнего Востока. Исследовано влияние предварительной обработки цеолитов (прокаливание и методика кислотной экстракции) на их активность. Показано, что самой высокой активностью обладает образец с наибольшей концентрацией брэнстедовских кислотных центров (99 мкмоль/г по адсорбции NH_3), отобранный на месторождении Куликовское (Амурская область). Производительность образца составила 161 мг/(г_{кат} · ч).

Ключевые слова: природные цеолиты, кислотные свойства, газофазное нитрование, бензол, толуол, нитробензол, нитротолуол

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия XX века в производстве нитросоединений наметилась четкая тенденция: взрывчатые вещества, которые в течение целого столетия составляли основную продукцию этой отрасли, стали уступать место соединениям, нашедшим широкое применение в производстве полимерных материалов и лекарственных веществ. Основной объем выпуска (4–5 млн т/год) приходится на нитропроизводные бензола и толуола, в первую очередь на нитробензол и смеси изомеров динитротолуола. Эти соединения стали главной сырьевой базой для производства пе-

нополиуретанов – одной из наиболее быстро развивающихся областей промышленности полимерных материалов [1].

Несмотря на полуторавековую историю процесса нитрования, его химическая и технологическая схема не претерпела существенных изменений. В промышленности данный процесс осуществляется в нитраторах. Нитрующая смесь состоит из азотной, серной кислоты и воды, взятых в соотношении 3 : 6 : 1 соответственно. Молярное отношение HNO_3 к ароматическому соединению, как правило, составляет 0.95–0.98 [2]. Серная кислота исполняет роль катализатора, активирующего азотную кислоту, и одновременно разбави-

теля, который аккумулирует теплоту реакции и связывает выделяющуюся воду. Процесс проводят до тех пор, пока концентрация H_2SO_4 не снизится до предельной величины [3]. Масса отработанной серной кислоты (с концентрацией не ниже 70 %) достигает 1 т на 1 т товарного нитробензола. Таким образом, наличие в реакционной среде большого количества концентрированной серной кислоты, необходимость ее циркуляции и утилизации создают значительные аппаратурные и экологические затруднения.

В настоящий момент ведутся разработки процессов гетерогенно-каталитического нитрования ароматических соединений. Так, в работе [4] жидкофазное нитрование бензола (толуола) проводили в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия или алюмосиликатов, пропитанных H_2SO_4 или H_3PO_4 (до 70 мас. % кислоты). Процесс нитрования осуществляли в растворе дихлорметана (CH_2Cl_2), используя в качестве нитрующего агента 70–90 % раствор HNO_3 . К существенным недостаткам этого подхода можно отнести периодичность процесса и необходимость отделения катализатора от продукта реакции.

Интерес к газофазному нитрованию, которое лишено многих недостатков, присущих жидкофазным каталитическим процессам, заметно вырос за последние 20 лет. Это связано с появлением новых гетерогенных катализаторов с сильнокислотными свойствами, способных конкурировать с концентрированной H_2SO_4 . Реакция нитрования протекает по кислотному механизму с участием катионов NO_2^+ , в связи с чем катализатор для образования катиона NO_2^+ из молекулы HNO_3 должен обладать достаточно сильной протонной кислотностью (больше -3.0) [5]. Нитрующая активность катализатора напрямую зависит от концентрации и силы брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) на поверхности катализатора. В качестве нитрующего агента в газофазном процессе используют HNO_3 или оксиды азота, что исключает возникновение проблем, связанных с регенерацией H_2SO_4 и очисткой сернокислотных сточных вод. Благодаря этому газофазное нитрование представляется более экологичным процессом. Другое существенное преимущество газофазного процесса – возможность проводить его в проточном режиме.

На данный момент известен ряд катализаторов, изученных в процессах нитрования ароматических углеводородов и их производных. К первой группе катализаторов относятся оксидные системы. Необходимое увеличение брэнстедовской кислотности оксидов металлов (Vb и VIb) достигается как при их сульфатировании (пропитка серной кислотой гидроксидов металлов и последующее прокаливание) [6], так и при образовании смешанных оксидов. Чаще всего используют бинарные оксидные системы на основе Mo, W, Ti, Zn, Zr, Sn, Al и Si, большинство из которых можно отнести к твердым суперкислотам с кислотностью, превышающей кислотность концентрированной H_2SO_4 [6–10]. Наиболее активными и стабильными системами оказались $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (80 %) – MoO_3 (20 %) [6] и 20 % $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ [10].

Другой тип катализаторов газофазного нитрования ароматических соединений получают нанесением серной кислоты на инертный носитель, не разрушающийся под действием кислот (силикагель, карбид кремния, графит и др.). Несмотря на высокую активность таких систем, им свойственен один существенный недостаток: снижение стабильности катализатора в результате вымывания серной кислоты [11]. Добавление гетерополиоксидной кислоты в состав катализатора позволяет значительно увеличить срок его эксплуатации [12]. Японские ученые для нитрования бензола предложили использовать ароматические сульфокислоты (например, о-нитробензолсульфокислоту), нанесенные на силикагель [13].

К третьей группе катализаторов относятся цеолиты, слоистые глины и другие алюмосиликаты [6, 14–20]. Известно, что кислотные свойства цеолитов зависят в основном от таких факторов, как тип цеолита, его кристалличность, количественное содержание в нем Si и Al, наличие в цеолите дополнительно введенных ионов металлов. В результате предварительной термообработки цеолитов при температуре 500–600 °C образуются преимущественно БКЦ. При более высоких температурах их концентрация уменьшается, а концентрация льюисовских – возрастает, однако роль последних в реакциях нитрования до сих пор не установлена [2]. На кис-

лотность цеолитов оказывает влияние соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Область соотношений Si/Al в цеолитах, получаемых прямым синтезом, сильно ограничена. Для изменения состава цеолитов их подвергают обработке водяным паром либо кислотной экстракции алюминия из кристаллической решетки. Следует отметить, что неоспоримым преимуществом алюмосиликатных катализаторов является их относительно низкая стоимость и высокая селективность, в том числе в случае нитрования толуола.

В присутствии гетерогенных катализаторов появляется реальная возможность влиять на соотношение образующихся нитроизомеров. Реакция нитрования протекает на поверхности твердого катализатора, поэтому скорость замещения атомов водорода в ароматическом ядре на нитрогруппы зависит от природы катализатора и взаимного расположения адсорбированной молекулы и активных центров, ответственных за реакцию нитрования. Так, в работе [18] показано, что в присутствии цеолитов H-бета и ZSM-5 реакция протекает с более высокой *пара*-селективностью по сравнению с другими катализаторами, не обладающими микропористой структурой.

В данной работе в качестве катализаторов процесса газофазного нитрования ароматических соединений исследованы природные цеолиты месторождений Сибири и Дальневосточного региона России. Состав цеолитов можно представить следующей эмпирической формулой: $\text{Me}_{2/n}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где Me – катионы с валентностью n (Na, K, Mg, Ca, Ba и др.); величина отношения y/x зависит от структуры и обычно находится в пределах 1–5. Как известно, морденит, клиноптилолит и монтмориллонит, входящие в состав большинства природных цеолитов, проявляют достаточно высокую активность в исследуемом процессе [6, 15–17]. Из физико-химических параметров природных цеолитов, определяющих их применимость в катализе, наибольший интерес представляют пористость, сорбционная емкость, влагосодержание, кислотно-основные свойства и термическая стабильность. Большое значение имеет устойчивость по отношению к агрессивным средам, поскольку в таких условиях может происходить разрушение кристаллической решетки цеолита и, соответственно, потеря каталитической активности.

В качестве дополнительной задачи нами проанализирована возможность использования нитрозных газов (NO_x , NO/NO_2) в качестве нитрующего агента реакции газофазного нитрования. Известно, что их утилизация представляет собой важную экологическую проблему [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

В ходе работы исследована серия образцов цеолитизированных пород, отобранных на различных месторождениях России: Холинское (Читинская обл., туф клиноптилолитовый, образец I), Куликовское (Амурская обл., туф клиноптилолит-морденитовый, образец II), Люльинское (Ханты-Мансийский АО, туф клиноптилолитовый, образец III), Лютогское (Сахалинская обл., туф клиноптилолитовый, образец IV), Чугуевское (Приморский край, туф клиноптилолит-морденитовый, образец V) и Вангинское (Амурская обл., туф гейландит-клиноптилолитовый, образец VI). Все образцы цеолитов фракционировали (0.25–0.5 мм), переводили в H-форму вымачиванием в растворе 1 М HCl в течение 3 ч и прокаливали в температурном интервале 300–600 °С. Образцы II, IV подвергали кислотной модификации (IIa и IVa соответственно) либо обрабатывали по методике ионного обмена, что позволило варьировать модуль цеолитизированных пород (соотношение Si/Al) и содержание катионов [15]. Кроме того, исследованы два образца природных цеолитов с высоким содержанием клиноптилолита, отобранные на месторождениях Белипласт (Болгария) и Цаган-Цаб (Юго-Восточная Монголия), а также образец сравнения состава 15 мас. % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, приготовленный согласно методике, описанной в работе [11].

Физико-химические свойства цеолитов

Химический состав цеолитизированных пород анализировали методом атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Hitachi-180-50 (Япония). Расчет модуля цеолитизированных пород (соотношение Si/Al) производился по данным ААС.

Кислотно-основные свойства изучены методом ИКС на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 (Shimadzu, Япония). Общую концентрацию кислотных центров образцов определяли по адсорбции NH_3 после предварительной прокалки в вакууме при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. С этой целью на образец при комнатной температуре адсорбировали газообразный аммиак и через 15 мин при $100\text{ }^\circ\text{C}$ десорбировали его избыток. Спектр адсорбированного аммиака записывали при комнатной температуре. Затем по интенсивности полосы $\delta(\text{NH}_4^+)$ колебаний ионов аммония 1450 см^{-1} рассчитывали концентрацию кислотных центров С:

$$C = (A_0\rho)^{-1} \int \lg(T/T_0) dv$$

где A_0 – коэффициент интегрального поглощения, $\text{см}/\mu\text{кмоль}$ ($A_0(\text{NH}) = 10\text{ см}/\mu\text{кмоль}$ [22]); ρ – “толщина” таблетки, $\text{г}/\text{см}^2$; T_0 , T – коэффициенты пропускания ИК-излучения до и после адсорбции соответственно, %; v – волновое число, см^{-1} . Концентрацию БКЦ на внешней поверхности цеолита определяли по величине адсорбции CO . Расчет проводили по интенсивностям полосы поглощения ОН-группы в Н-комплексе с молекулой CO (максимум $\nu_{(\text{OH}-\text{CO})} = 3430\text{--}3450\text{ см}^{-1}$), используя коэффициент $A_0(\text{OH}-\text{CO}) = 28\text{ см}/\mu\text{кмоль}$. Концентрацию БКЦ в каналах цеолита определяли по интенсивности полосы ОН-группы в Н-комплексе с молекулой CO

(максимум $\nu_{(\text{OH}-\text{CO})} = 3310\text{ см}^{-1}$), с коэффициентом $A_0(\text{OH}-\text{CO}) = 57\text{ см}/\mu\text{кмоль}$. Концентрацию сильных и слабых Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) рассчитывали по интенсивности полос поглощения $\nu_{\text{CO}} = 2198\text{--}2202\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{CO}} = 2225\text{--}2230\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Фазовый (минеральный) состав природных цеолитов определяли методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA (40 кВ/мА). Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных PDF4+.

Каталитическая активность

Установка газофазного нитрования ароматических соединений. Схема установки газофазного нитрования ароматических соединений представлена на рис. 1. Органический субстрат (бензол, толуол) подавали с помощью инфузионного насоса (НИИШ-01, Россия) в испаритель, термостатированный при температуре $140\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$. Далее субстрат поступал в смеситель, где смешивался с потоком нитрующего агента. Реакцию проводили в проточном реакторе (материал – пирексовое стекло, диаметр 10 мм, длина 100 мм) в токе инертного газа (азот). Реакционную смесь на выходе из реактора охлаждали, а жидкие компоненты смеси собирали в колбе-ловушке при $0\text{ }^\circ\text{C}$.

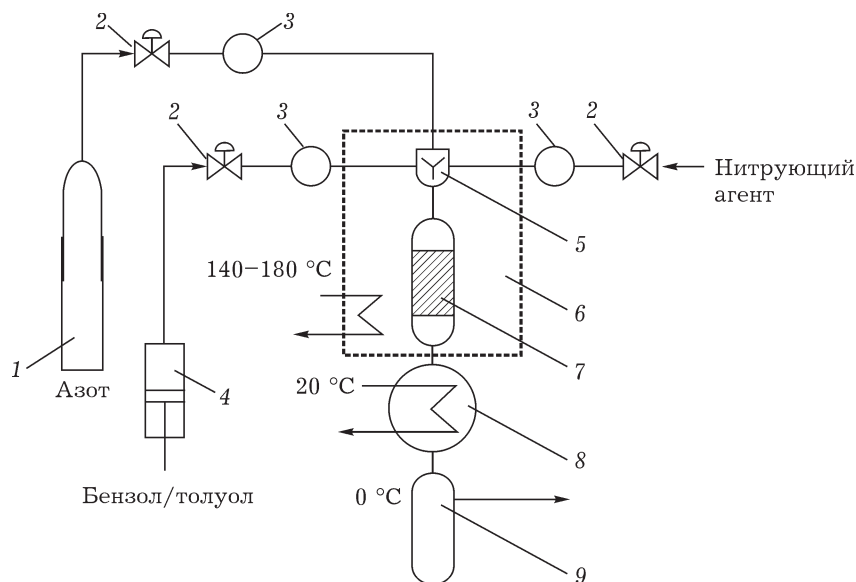
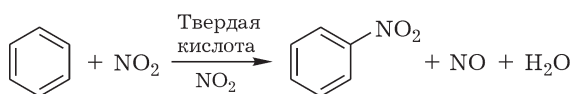
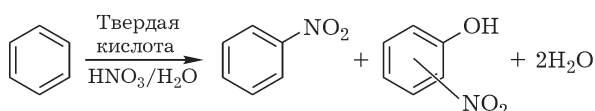


Рис. 1. Схема реакционной установки газофазного нитрования ароматических соединений: 1 – линия инертного газа, 2 – запорный кран, 3 – измеритель скорости потока, 4 – инфузионный насос, 5 – испаритель и смеситель газовых потоков, 6 – термостатируемая зона ($140\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$), 7 – реактор, 8 – холодильник для охлаждения реакционной смеси, 9 – ловушка для жидких компонентов реакционной смеси.

В работе использованы два нитрующих агента (НА). В первом случае в качестве НА применяли азеотропный водный раствор азотной кислоты (68 мас. %, $T_{\text{кип}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$, плотность 1.40 г/см^3). Во втором варианте линию азеотропного раствора азотной кислоты заменяли линией нитрозного газа NO_x (NO/NO_2), предварительно полученного в проточном реакторе окислением NO по методике, описанной в работе [23]:



Газофазное нитрование ароматических соединений. В стандартном каталитическом эксперименте навеску образца цеолита массой 2 г загружали в реактор. Скорость потока бензола (SV_B) составляла $0.65\text{ мл}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, толуола (SV_T) – $0.78\text{ мл}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, азеотропного раствора азотной кислоты (68 мас. %) $SV_{AK} = 0.25\text{ мл}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, газа-носителя (азота) – 3.5 л/ч . Молярное соотношение субстрат/азотная кислота составляло $1.3 : 1$. Эксперимент проводили в течение 5 ч. Для исследования дезактивации образцов время эксперимента увеличивали до 20 ч, используя повышенные контактные нагрузки реагентов ($SV_B = 13$, $SV_{AK} = 5\text{ мл}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$). Собранную в ловуш-

ке реакционную смесь отделяли от неорганической фазы и промывали водным раствором соды (1 моль/л). Далее из органической фазы отбирали аликвоту для хроматографического анализа. Концентрацию нитробензола определяли методом газовой хроматографии (Кристалл-2000М, Россия, колонка НР-5, ТПД), а концентрацию примесей нитрофенолов – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Agilent-1200, США, колонка SE-30, УФД). Потеря органического субстрата не превышала 1%. В случае нитрования азеотропным раствором азотной кислоты из неорганической фазы отбирали пробу для титриметрического определения количества прореагировавшей HNO_3 и расчета ее степени конверсии (C_{AK} , %). Используя данные газовой хроматографии, рассчитывали производительность катализатора – параметр STY_{NB} (STY_{HT}), в $\text{мг}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, – как массу нитробензола (нитротолуола) в единицу времени, отнесенную к массе катализатора. С ростом значения STY_{NB} (STY_{HT}) возрастает и величина C_{AK} . Таким образом, оба параметра могут использоваться для оценки каталитической активности образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств цеолитов

На первом этапе работы природные цеолиты месторождений Холинское, Люльинское,

ТАБЛИЦА 1

Усредненный химический состав природных цеолитов

| Образцы | Месторождения | Содержание оксидов породообразующих элементов, мас. % | | | | п. п. п. ^а , мас. % | Si/Al ^б |
|---------|---------------|---|--|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| | | (SiO ₂ + Al ₂ O ₃) | (Na ₂ O + K ₂ O) | (MgO + CaO) | Fe ₂ O ₃ | | |
| I | Холинское | 77.02 | 4.22 | 3.48 | 0.77 | 11.35 | 2.34 |
| II | Куликовское | 82.07 | 4.52 | 1.73 | 2.47 | 8.84 | 3.21 |
| III | Люльинское | 73.07 | 1.85 | 7.00 | 4.28 | 13.08 | 2.10 |
| IV | Лютюгское | 79.35 | 3.86 | 3.32 | 1.82 | 10.90 | 2.62 |
| V | Чугуевское | 78.49 | 4.09 | 3.44 | 0.77 | 13.08 | 2.42 |
| VI | Вангинское | 78.12 | 3.21 | 3.56 | 1.45 | 13.46 | 2.61 |
| P-I | Белипласт | 81.10 | 4.95 | 3.30 | 1.01 | 9.70 | 2.93 |
| P-II | Цаган-Цаб | 79.00 | 5.02 | 3.17 | 1.83 | 10.10 | 2.68 |

^аПотери при прокаливании.

^бМодуль цеолита.

ТАБЛИЦА 2

Минеральный состав образцов природных цеолитов I–VI и P-I по данным РФА, мас. %

| Фазы | I | II | III | IV | V | VI | P-I |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| Цеолитная (клиноптилолит/морденит/стильбит) | 70–80 | 80–90 | 30–40 | 60–65 | 70–80 | 30–40 | 95 |
| Слоистые глины (монтмориллонит) | 5–10 | 0 | 5–10 | 5–10 | 5–10 | 30–40 | 0 |
| Каталитически неактивные (кальцит, кварц и др.) | 10–15 | 10–20 | 50–60 | 10–15 | 20–30 | 20–30 | 5 |

Лютюгское, Чугуевское и Куликовское изучены методами рентгенофазового анализа и атомно-адсорбционной спектроскопии для определения минерального состава и содержания породообразующих оксидов соответственно. Как видно из данных табл. 1, для всех образцов молярное отношение Si/Al > 2. Согласно данным [2], только высококремнистые цеолиты с модулем более 2 удовлетворяют существующим требованиям, предъявляемым при практическом использовании. Цеолиты Куликовского месторождения характеризуются максимальным модулем.

Согласно данным РФА (табл. 2), образцы I, II и V относятся к высокоцеолитизированным туфам с суммарным содержанием цеолитных фаз (клиноптилолита $(\text{NaK})_4\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, морденита $(\text{NaK})_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, стильбита $(\text{NaK})_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{52}\text{O}_{144}] \cdot 56\text{H}_2\text{O}$) свыше 70 мас. %. В образцах III и VI содержание цеолита относительно низкое – не более 40 мас. %, однако образец VI содержит фазу монтмориллонита, который также активен в реакции газофазного нитрования [24].

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2), образцы цеолитов характеризуются преобла-

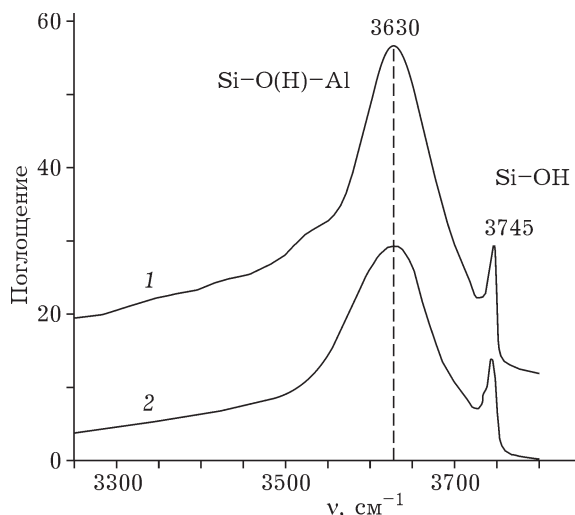


Рис. 2. ИК-спектры образцов II (1) и IV (2) в области OH-групп.

данием одинаковых типов OH-групп: не кислые терминальные группы Si-OH ($\nu_{\text{OH}} = 3745 \text{ см}^{-1}$) и мостиковые Si-O(H)-Al, а также OH-группы ($\nu_{\text{OH}} = 3630 \text{ см}^{-1}$), связанные с поливалентными катионами. Следует отметить, что БКЦ преимущественно расположены в каналах цеолитов. Данные по концентрации сильных и средних ЛКЦ (связанных с Al^{3+}) для образцов цеолитов II и IV, определенные

ТАБЛИЦА 3

Суммарная концентрация БКЦ и ЛКЦ, рассчитанная по адсорбции NH_3 и CO

| Образцы | Месторождения | Концентрация БКЦ [$\delta(\text{NH}_4^+)$ 1450 см^{-1}], мкмоль/г | Концентрация ЛКЦ, мкмоль/г | |
|---------|---------------|--|--|--|
| | | | Al^{3+} (сильные) (ν_{CO} 2198–2202 см^{-1}) | Al^{3+} (средние) (ν_{CO} 2225–2230 см^{-1}) |
| I | Холинское | 37 | – | – |
| II | Куликовское | 99 | 20 | 10 |
| IV | Лютюгское | 45 | 2 | 3 |
| V | Чугуевское | 49 | – | – |
| VI | Вангинское | 52 | – | – |

Примечание. Здесь и в табл. 4: прочерк – не определяли.

ТАБЛИЦА 4

Каталитическая активность образцов природных цеолитов в реакции нитрования бензола ($STY_{НБ}$), мг/(г_{кат} · ч)

| Образцы | Месторождения | $STY_{НБ}$ | |
|---------|--------------------------|-----------------|----------|
| | | Нитрующий агент | |
| | | HNO_3/H_2O^b | NO_x^b |
| I | Холинское | 32 | 2 |
| II | Куликовское | 161 | 72 |
| IIIa | Куликовское ^a | 96 | – |
| III | Люльинское | 2 | – |
| IV | Лютогское | 51 | 37 |
| IVa | Лютогское ^a | 81 | – |
| V | Чугуевское | 134 | 51 |
| VI | Вангинское | 107 | – |
| P-I | Цаган-Цаб | 151 | 68 |
| P-II | Белипласт | 157 | 70 |

Примечание. Обозн. см. табл. 3.

^aМетодика кислотной экстракции для увеличения модуля природного цеолита [15].

^bУсловия процесса: температура реакции 160 °С. $SV_B = 0.65$ мл/(г_{кат} · ч).

^вУсловия процесса: температура реакции 180 °С. $SV_B = 0.65$ мл/(г_{кат} · ч).

по адсорбции CO, приведены в табл. 3. Из представленных данных следует, что концентрация ЛКЦ и БКЦ максимальна для образцов Куликовского месторождения.

Газофазное нитрование бензола

По результатам каталитических тестов, как в случае использования нитрующего агента HNO_3/H_2O , так и в случае NO_x , обнаружена прямая зависимость активности (табл. 4, рис. 3) от бренстедовской кислотности образцов (см. табл. 3): $II > V > I$. При нитровании диоксидом азота выход нитробензола, как оказалось, существенно ниже. Таким образом, полученные результаты согласуются с литературными данными [7].

Параметры $STY_{НБ}$ и C_{AK} хорошо взаимосвязаны, за исключением образца III, для которого наблюдалось высокое значение C_{AK} (11.0 %) при низком значении $STY_{НБ}$. Вероятно, это связано с повышенным содержанием железа в цеолитовой породе. В этом случае может происходить частичное восстановление азотной кислоты компонентами природного цеолита. Каталитическая активность пород

возрастает с ростом соотношения Si/Al и степени кристалличности (доля цеолитовой фазы в образце, см. табл. 1).

Предварительную обработку исследованных образцов цеолитов осуществляли в двух вариантах – термообработка и кислотная экстракция с последующей промывкой и прокаливанием. Последовательность этих операций представлена на рис. 4. Исследование влияния предварительной термообработки на каталитическую активность природных цеолитов показало, что после прокаливании при температуре выше 600 °С все образцы теряли каталитическую активность. В ходе такой обработки остаются только ЛКЦ, менее активные в реакции газофазного нитрования [3]. При отсутствии термообработки каталитическая активность цеолитов оказалась недостаточной для осуществления реакции газофазного нитрования бензола.

Два образца природных цеолитов – с Куликовского и Лютогского месторождений – модифицировали с помощью методики кислотной экстракции [15] для повышения соотношения Si/Al (образцы IIIa и IVa соответственно). Данная методика включала две кислотные экстракции раствором 6 М HCl и последующее прокалывание. Как показали испытания, в случае образца II это привело к сни-

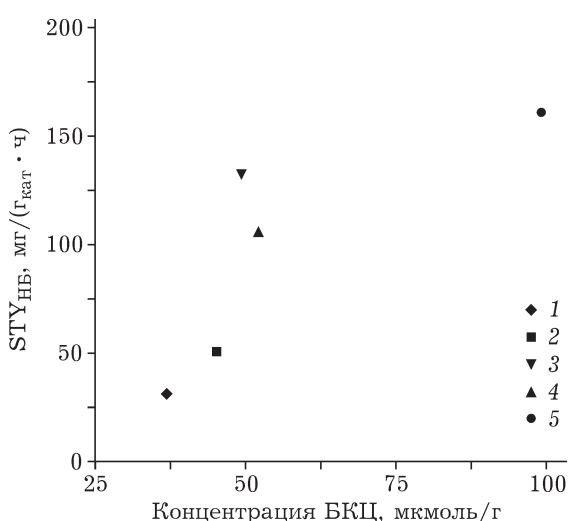


Рис. 3. Зависимость каталитической активности ($STY_{НБ}$) природных цеолитов различных месторождений от концентрации бренстедовских кислотных центров (БКЦ): 1 – Холинское, 2 – Лютогское, 3 – Чугуевское, 4 – Вангинское, 5 – Куликовское.

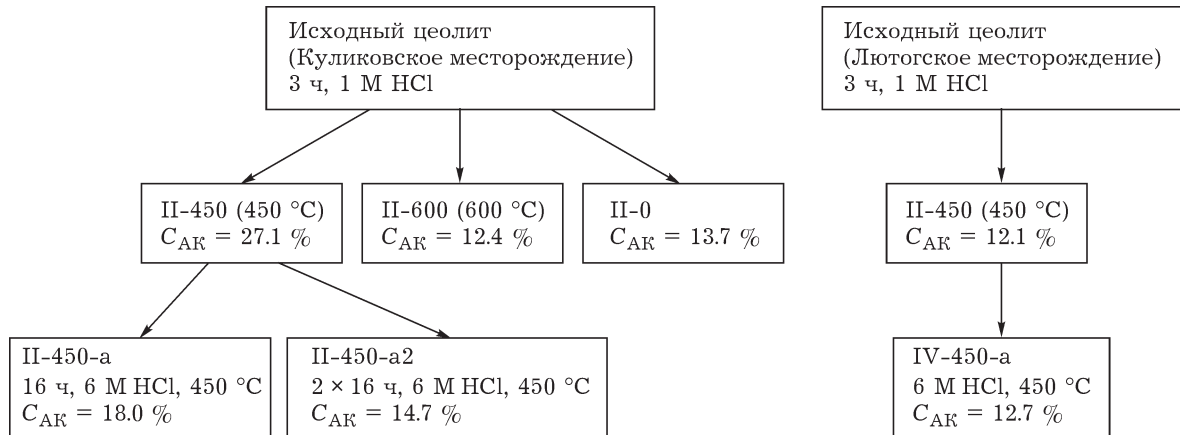


Рис. 4. Зависимость каталитической активности (степени конверсии азотной кислоты в реакции газофазного нитрования (C_{AK} , %)) образцов природных цеолитов II и VI от способа их преобработки.

жению каталитической активности, предположительно, в результате частичного разрушения цеолитового каркаса (согласно данным РФА, доля цеолитовой фазы составляла 40–50 мас. %). Каталитическая активность образца IV, более устойчивого к кислотной обработке, несколько повышалась: $STY_{НБ}(IVa) = 81 \text{ мг}/(\Gamma_{кат} \cdot \text{ч})$.

Газофазное нитрование толуола

Газофазное нитрование толуола осуществляли в тех же реакционных условиях, что и нитрование бензола. В качестве нитрующих агентов использовали водный азеотропный раствор азотной кислоты и смесь нитрозных газов (NO_x). Результаты каталитических тестов представлены в табл. 5. Видно, что степень конверсии толуола возрастает с увеличением бренстедовской кислотности образцов. Селективность образования нитротолуолов

(*n*-НТ/*o*-НТ) при нитровании HNO_3 (сумма *орто*- и *пара*-изомеров) составляла почти 99%. Побочными продуктами реакции являются динитротолуол и бензальдегид – продукт окисления толуола. При использовании NO_x селективность образования нитротолуолов оказалась выше. Отметим также, что для цеолитов характерна высокая селективность образования *пара*-изомера. Согласно данным ИК-спектроскопии, БКЦ находятся преимущественно во внутренних каналах цеолита. Средний диаметр каналов H-морденита составляет 6.3 нм. При протекании реакции электрофильного замещения в каналах цеолита *орто*-положения ароматического ядра труднодоступны для взаимодействия с NO_2^+ .

ТАБЛИЦА 5

Газофазное нитрование толуола

| Образцы | Месторождение | $STY_{НБ}^*$, мг/ $(\Gamma_{кат} \cdot \text{ч})$ | <i>n</i> -НТ/ <i>o</i> -НТ |
|---------|---------------|---|----------------------------|
| P-III | – | 352 | 1.84 |
| II | Куликовское | 176 | 7.11 |
| I | Холинское | 50 | 6.90 |

* Условия процесса: температура реакции 160 °C. $SV_T = 0.78 \text{ мл}/(\Gamma_{кат} \cdot \text{ч})$.

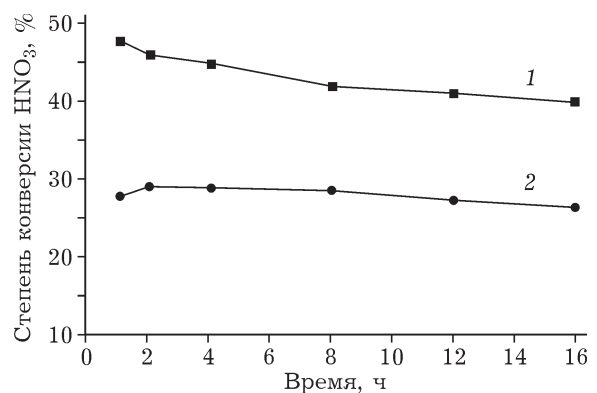


Рис. 5. Исследование стабильности катализаторов нитрования бензола: 1 – образец сравнения P-III (15% H_2SO_4/SiO_2), 2 – образец II (природный цеолит, месторождение Куликовское).

Изучение стабильности катализаторов нитрования

Стабильность одного из наиболее активных катализаторов газофазного нитрования бензола – 15 мас. % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (образца Р-III) [12], использованного в качестве образца сравнения, а также природного цеолита месторождения Куликовское (образца II) исследовали в реакции газофазного нитрования бензола. Активность оценивали по степени конверсии азотной кислоты (нитрующий агент – азеотропный раствор HNO_3 , см. рис. 1). Результаты экспериментов представлены на рис. 5. Видно, что активность образца Р-III постепенно снижается, в то время как природный цеолит дезактивируется в меньшей степени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-химические и каталитические свойства в реакции газофазного нитрования серии природных цеолитов, отобранных на месторождениях Сибири и Дальнего Востока. Показано, что цеолитовые породы, благодаря наличию в их составе морденита, клиноптилолита и монтмориллонита, можно рассматривать в качестве эффективных катализаторов газофазного нитрования ароматических соединений. Каталитическая активность цеолитов возрастает с увеличением степени кристалличности породы, брэнстедовской кислотности и модуля цеолита. К преимуществам этих материалов можно отнести их низкую стоимость, высокую селективность по продукту нитрования и приемлемую стабильность работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жилин В. Ф., Збарский В. Л. // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. С. 104–115.
- 2 Грейш А. А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, № 6. С. 92–104.
- 3 Бахвалов О. В. // Химия уст. разв. 2003. Т. 11, № 3. С. 449–459.
- 4 US Pat. No. 3928476, 1975.
- 5 Иванов А. В., Кустов Л. М. // Рос. хим. журн. 2000. Т. XLIV. С. 21–52.
- 6 Sato H., Nagai K., Yoshioka H., Nagaoka Y. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 175, No. 1–2. P. 209–213.
- 7 Sato H., Hirose K. // Res. Chem. Intermed. 1998. Vol. 24, No. 4. P. 473–480.
- 8 Sato H., Hirose K. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 174, No. 1–2. P. 77–81.
- 9 Грейш А. Л., Демьгин С. С., Кустов Л. М. // Катализ в пром-сти. 2002. № 4. С. 4–9.
- 10 Umbarkar S. B., Biradar A. V., Mathew S. M., Shelke S. B., Malshe K. M., Patil P. T., Dagde S. P., Niphadkar S. P. and Dongare M. K. // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 488–493.
- 11 Chen J. L., Cheng W. G., Liu H. F., Lin Q. S., Lu L. H. // Chinese Chem. Lett. 2002. Vol. 13, No. 4. P. 311–314.
- 12 Zhou P., Wang X. P., Cai T. X. // Chinese Chem. Lett. 2002. Vol. 13, No. 10. P. 1013–1016.
- 13 Japan Pat. No. 01-287063, 1989.
- 14 EU Pat. No.: EP0551052, 1993.
- 15 Berthea L. E., Kouwenhoven H. W., Prins R. // Appl. Catal. A: Gen. 1995. Vol. 129, No. 2. P. 229–250.
- 16 Пат. 2087463 РФ, 1997.
- 17 Berthea L. E., Kouwenhoven H. W., Prins R. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. Vol. 84. P. 1973–1980.
- 18 Vassena D., Kogelbauer A., Prins R. // Catal. Today. 2000. Vol. 60, No. 3–4. P. 275–287.
- 19 Юрков В. В., Ланкин С. В., Барышников С. В., Колесникова Л. Г., Погулина Л. И., Серов А. В. // Вестн. ДВО РАН. 2004. № 1. С. 69–79.
- 20 Choudary B. M., Sateesh M., Lakshmi Kantam M., Koteswara Rao K., Ram Prasad K. V., Raghavan K. V., Sarma J. A. R. P. // Chem. Comm. 2000. Vol. 1. P. 25–26.
- 21 Леонов В. Т. Научные и технологические основы утилизации и переработки оксидов азота из отходящих газов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2009.
- 22 Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.
- 23 Irfan M. F., Goo J. H., Kim S. D. // Appl. Cat. B: Env. 2008. Vol. 78. P. 267–274.
- 24 EU Pat. No. EP949240, 1999.