

文章编号: 1006-9941(2010)06-0717-11

甲苯催化硝化反应研究进展

刘丽荣^{1,2}, 张所信³, 张晓波¹, 徐维娜¹, 王玉东¹, 吕春绪³

(1. 淮海工学院 化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 江苏省海洋资源开发研究所, 江苏 连云港 222005; 3. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 综述了近年来国内外甲苯催化硝化反应的研究进展, 主要包括硝化剂的研究, 催化剂的研究两个方面, 简要评论了这些方法的优缺点。在此基础上, 分析了甲苯催化硝化反应在可持续发展方面的需求, 并展望了其研究方向。指出以五氧化二氮为硝化剂的甲苯酸式盐催化硝化是一种极具工业化应用前景的绿色硝化方法。

关键词: 应用化学; 甲苯; 催化硝化; 五氧化二氮; 酸式盐

中图分类号: Tj5; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.024

1 引言

硝基甲苯有邻、间、对位三种异构体, 其中对硝基甲苯是一种最为重要的精细化工中间体, 可广泛用于含能材料等合成领域。目前, 工业上普遍采用硝硫混酸硝化技术生产对硝基甲苯, 随着社会的进步, 该工艺的缺点日益突出: 硝化产物邻位和对位异构体的重量比(o/p 值)约为 1.67, 而且几乎没有选择性; 过程中会产生大量的废酸和有机酸性废水, 对设备腐蚀和环境污染严重, 无法满足可持续发展的要求; 同时, 反应过程中发生的多硝化、氧化等副反应也会产生严重的安全隐患。

因此, 国内外许多化学工作者都进行了大量的研究工作, 积极寻找适宜的硝化剂和催化剂, 建立新的硝化反应体系, 以降低甲苯硝化产物的 o/p 值, 提高甲苯硝化反应的选择性, 改善硝化反应环境, 这也正是硝化领域的研究热点^[1-4]。本研究综述了近年来甲苯催化硝化领域的主要工作进展, 并在综合分析各种方法特点的基础之上, 对该领域未来的研究方向进行了展望。

2 硝化剂的研究

2.1 金属硝酸盐硝化剂

最初 Menke 将金属硝酸盐溶于醋酸-醋酐中对芳烃进行了硝化。此后, 作为一种新的硝化剂, 金属硝酸盐开始逐渐受到硝化反应研究人员的关注^[5-10]。1983~1985年, 一些研究者将硝酸盐负载于某些载体上制成了有效的载体硝酸盐硝化剂^[11-12]。

1984年, Pierre Laszlo^[13]将硝酸盐负载于粘土和 K10 蒙脱土上对甲苯进行了硝化, 并研究了温度、溶剂及硝酸盐的性质对硝化反应的影响。

1993年, 吕春绪等^[2]深入研究了金属硝酸盐-醋酐体系的红外光谱和 Raman 光谱, 证实了该体系中的活化硝化剂为乙酰硝酸酯和硝酰阳离子, 并发现 Menke 条件下硝化反应中醋酐的脱水作用与活化硝化剂的形成是同时进行的。

Pierre Laszlo^[13]指出, 硝酸盐硝化的机理仍然是芳烃自由基阳离子捕获 NO_2^+ 而形成 Wheland 中间体的过程。

2.2 硝酸-硫酸、硝酸-硫酸-磷酸硝化剂

硝酸是一种常用的硝化剂, 但由于浓硝酸的氧化性常会引起很多副反应, 通常将硝酸溶于硫酸中, 即形成硝酸-硫酸混酸硝化剂, 用 100% (质量分数) HNO_3 硝化甲苯, 所得硝化产物的 o/p 值分别为 1.52^[1]。

研究人员发现, 对于甲苯的硝化反应, 引入磷酸可以使得硝化产物的 o/p 值降低, 从而有利于对硝基产物的生成^[2-4]。

收稿日期: 2009-07-14; 修回日期: 2009-11-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 课题 (61374) 资助项目, 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2009633)

作者简介: 刘丽荣 (1973-), 女, 副教授, 博士, 从事含能材料、药物中间体和表面活性剂等精细化学品的制备与应用研究。

e-mail: llr999@126.com

通讯联系人: 张所信, e-mail: zhangsuoxin@163.com

Albright 和 Hanson^[2] 以含有不同含量五氧化二磷的硝酸-硫酸-磷酸混酸为硝化剂, 对甲苯进行了硝化实验, 结果表明硝化产物的 *o/p* 值随硝化剂中磷酸含量的增加而降低。特别是使用两种浓度较高的磷酸(五氧化二磷含量分别为 72% 和 78%), 硝化产物 *o/p* 值的降低更为明显。上述硝化过程均以实验室规模进行, 反应装置为内装冷却蛇管的玻璃反应器。将反应器置于恒温槽内, 温度控制在 $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$, 在剧烈搅拌条件下将混酸缓慢加入甲苯中, 加料完毕后继续搅拌 1 h, 以使反应进行完全、彻底, 结果显示, 硝化产物的 *o/p* 值在 1.32 ~ 1.39 范围内变化。

2.3 硝酸-醋酸、硝酸-醋酐硝化剂

由于硫酸具有强酸性, 这就使得硫酸存在条件下的硝酸具有很强的硝化能力, 从而导致大量副反应的发生。为减少硝化过程中副反应的发生, 提高硝化产物的区域选择性, 研究者曾尝试采用较为温和的硝化体系, 即硝酸-醋酸、硝酸-醋酐硝化体系^[14-17]。

由于醋酸或醋酐的引入, 会使得体系的酸强度降低, 从而使氧化、多硝化等副反应减少; 同时醋酸本身又是一种很好的溶剂, 有利于反应在均相中进行; 醋酸或醋酐还具有很强的脱水作用, 会给体系造成无水环境, 从而使得硝化反应进行完全, 并有利于对位硝化产物的生成^[2]。

2.4 硝酸酯硝化剂

硝酸酯本身并不具有硝化能力, 但在 Lewis 酸或 Brønsted 酸存在时, 硝酸酯就会表现出硝化能力^[18]。

在硫酸存在的条件下, 以硝酸戊酯为硝化剂硝化甲苯时, 硝化产物的 *o/p* 值为 1.43, 以多磷酸代替硫酸, 在相同条件下, 甲苯硝化产物的 *o/p* 值可降低至 0.64。Smith 曾以丝光沸石为催化剂, 以硝酸苯甲酯为硝化剂, 对甲苯进行了硝化, 结果硝化产物中对位产物的比例高达 64%^[19]。

2000 年, 彭新华等^[20] 分别以酸性皂土和 H-ZSM-5 为催化剂, 研究了烷基硝酸酯对甲苯的区域选择性硝化反应, 发现硝化产物呈现出较高的区域选择性, 其 *o/p* 值分别在 0.41 ~ 0.52 和 0.32 ~ 0.37 范围内变化。

2.5 氮氧化物硝化剂

氮的氧化物主要有 N_2O_5 、 N_2O_4 、 N_2O_3 及 NO_2 等, 低氧化态的氮氧化物本身对芳香族化合物几乎没有硝化能力, 通常需要在一定的体系中被活化后才具有硝化能力。对氮氧化物体系进行活化的研究已有相当一段时间, 早期使用的活化剂主要是酸, 如 H_2SO_4 、 BF_3 等, 但近期对氮氧化物活化的研究却主要集中在

O_3 和 O_2 等。

氮氧化物硝化可实现非酸硝化、硝化产物区域选择性较好, 具有一定的环境和经济意义^[21-30]。

N_2O_4 和 NO_2 在低温下可以达到平衡, 因此可以认为两者在本质上没有严格的区别。 NO_2 - O_3 体系对芳烃的硝化, 通常称为 Kyodai 硝化^[21,31], 反应条件的改变, 如硝化底物的浓度、催化剂等的变化, 可使硝化产物异构体的比例在一定范围内发生变化, 这是经典的硝磺混酸硝化所不具备的。

1993 年, Suzuki 等^[21] 研究了 NO_2 - O_3 体系对甲苯的区域选择性硝化, 反应进行 3 h, 硝化产物 *o/p* 值为 1.26, 收率高达 99%。

目前 O_3 的工业化装置的生产规模(或能力)较小, 远远不能满足大规模甲苯硝化的要求, 这是 Kyodai 硝化的主要障碍。

为进一步简化硝化反应, 消除 O_2 转化成 O_3 的成本消耗, 以利于该方法实现工业化, 正逐步开展以 O_2 取代 O_3 的研究。2000 ~ 2001 年, Smith、彭新华等^[32-33] 研究了在各种沸石分子筛存在条件下, NO_2 - O_2 体系中甲苯的区域选择性硝化, 结果表明硝化产物中对位异构体的比例均能显著提高。

但反应一般在低温下进行, 这对生产成本是极大的挑战。因此, 这类研究还期待着质的突破。

蔡春等^[34] 研究了 N_2O_5 在惰性溶剂中对甲苯进行的硝化反应。结果表明在甲苯的一段硝化产物中, 对硝基甲苯的生成比例可提高 5% 以上。

在 N_2O_5 / N_2O_3 体系是一种强有力的硝化体系, 该体系对芳香族化合物的硝化, 其硝化能力等同于硝磺混酸的硝化能力, 虽然消除了废酸的污染, 而且反应可在低温下进行。但硝化无选择性可言。

在 N_2O_5 /有机溶剂体系中, N_2O_5 对甲苯进行选择性硝化获得了成功。在反应中, N_2O_5 分子整体与反应物结合, 因此消除了任何副产物的生成, 这种反应体系的环境效益很好, 但产率不高。

当用 N_2O_5 / N_2O_3 硝化时, 硝化无选择性; 而当用 N_2O_5 /有机溶剂(尤其是氯代烃)硝化时, 呈现出相对温和的硝化能力, 反应选择性极强。因此, N_2O_5 / N_2O_3 体系和 N_2O_5 /有机溶剂体系应是两种互补的硝化体系, N_2O_5 这种独特的性质使它在硝化反应中有着广泛的应用前景^[35]。 N_2O_5 硝化剂的工业制备方法是这种硝化技术的关键。只有能低成本地制备出高质量的 N_2O_5 , 才有用于硝化反应的希望。

3 催化剂的研究

3.1 离子交换树脂催化剂

1991年,蔡春等^[36]以无水强酸性离子交换树脂代替硝硫混酸硝化剂中的硫酸对甲苯进行了区域选择性硝化。实验中,将含有50%水的钠型聚苯乙烯-二乙烯苯磺酸型离子交换树脂脱水制得干树脂,在-5℃条件下,将3 mL 95%(质量分数)的HNO₃滴加到60 mL甲苯中,低温保持时间为2.5 h,催化剂-干树脂的用量为40 g。结果表明,硝化产物的 o/p 值为0.63。文章指出,磺酸树脂作为固体催化剂,具有良好的重复使用性能,若能将此工艺应用于工业生产,对成本的降低将大为有利。

1994年,张培成等^[37]分别以大孔强酸性阳离子交换树脂D001、D002为催化剂,以95%(质量分数)的HNO₃为硝化剂对甲苯进行了区域选择性硝化。实验结果表明硝化产物的 o/p 值在0.71~0.91范围内变化。

同时作者还指出,(1)冰浴温度对硝化反应的区域选择性影响较大。降低离子交换树脂与浓硝酸形成离子对时的温度,有利于该离子对的形成,从而可提高反应的区域选择性;但降至0℃以下,对反应区域选择性影响不大。(2)使用交换当量较大的D002树脂作催化剂,与D001树脂相比,硝化产物具有更高的区域选择性,这是因为交换当量较大的D002可以与硝酸形成更多的离子对。

3.2 粘土及其改性物催化剂

粘土作为催化剂而得到重视主要是由于它的层状结构^[38]。

1984年,Laszlo^[24]将硝酸铁负载于K10蒙脱土上制成的载体硝酸盐催化剂,对苯酚硝化显示出较好的催化活性和区域选择性。

1988年,Laszlo^[25]将硝酸铜负载于K10蒙脱土上制成的载体硝酸铜催化剂,对烷基苯和卤苯均显示出较好的催化活性和区域选择性。

1995年,Gigante等人^[39]将硝酸铜负载于蒙脱土形成Claycop,并以其为催化剂,以发烟硝酸-乙酸酐为硝化剂,对甲苯进行了硝化,硝化产物的 o/p 值达0.15,产率达95%。

1997年,彭新华^[16]分别利用各种金属离子改性高岭土、皂土及柱撑皂土为催化剂,以硝酸为硝化剂,对甲苯进行了硝化,硝化产物区域选择性显著增加,结

果表明硝化产物的 o/p 值分别为0.75~1.00,0.64~0.80,0.73~0.98。

2000年,彭新华,吕春绪^[40]以皂土为催化剂,以硝酸铜-醋酐为硝化介质对甲苯进行了区域选择性硝化,硝化产物 o/p 值可达到0.89。

3.3 金属氧化物及其复合物催化剂

金属氧化物因其特殊的晶相结构和表面特性而具有许多重要的催化性能^[41-42]。关于金属氧化物作为催化剂的报道较多,但用于硝化反应的相关文献报道并不多见^[43]。

1997年,彭新华^[16]制备了皂土负载金属氧化物催化剂,该类催化剂实际上属于一种复合型金属氧化物,因为皂土结构是由SiO₂和Al₂O₃交错成层而构成的。该研究人员利用此类复合型金属氧化物催化剂,以硝酸为硝化剂,对甲苯进行了硝化,硝化产物显示出较好的区域选择性,结果表明选择性最好的催化剂为皂土负载氧化铅和皂土负载氧化钴,硝化产物 o/p 值均为0.64。

2001年,Milczak T^[44]及其合作者将TiO₂、WO₃、V₂O₅、MoO₃及TiO₂-WO₃等分别负载于SiO₂上而制成的催化剂,对甲苯、邻二甲苯、苯酚等的硝酸硝化具有较高的催化活性,甲苯和苯酚的硝化得率在90%以上,而且均显示出强的对位选择性。

2007年,刘丽荣等^[45-46]以发烟硝酸-醋酐为硝化剂,研究了固体铈酸及其改性催化剂上甲苯的区域选择性硝化,硝化产物 o/p 值达1.20,产物得率达99.7%。固体铈酸催化剂不经任何处理可直接回收利用,循环使用5次,其活性基本不变。以硫酸铈改性的固体铈酸、硫酸铈-磷酸改性的铈酸、硝酸改性的铈酸、硝酸-磷酸改性的铈酸为催化剂,甲苯硝化产物的 o/p 值和产物得率可分别为1.11,82.4%;1.15,88.0%;1.09,90.5%;1.04,93.5%。硝化产物的 o/p 均小于以未经改性的铈酸为催化剂时的结果。

3.4 固体超强酸催化剂

自1979年发现了M_xO_y/SO₄²⁻固体超强酸以来,因其具有制备方便、酸性强、污染小和易分离等优点,而在有机合成领域中的应用范围日益扩大^[47-48]。

1996年,阳年发^[49]将TiO₂-SiO₂二元氧化物用硫酸处理,制成TiO₂-SiO₂/SO₄²⁻复合物固体超强酸催化剂,并将该催化剂应用于甲苯的区域选择性硝化反应,硝化产物 o/p 值可达0.64,将该催化剂再生后重复使用5次,硝化产物 o/p 值仍保持在0.81。

2003年,潘声成^[50]以固体超强酸SO₄²⁻/TiO₂为

催化剂,以浓硝酸为硝化剂对甲苯进行硝化,探索了不同条件下催化剂对甲苯转化率和硝化选择性的影响,甲苯转化率达81%,硝化产物 o/p 值为0.91,催化剂可以通过焙烧再生。

2006年,谢长红等^[51]研究了以固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{La}^{3+}$ 作为催化剂,浓硝酸和甲苯为原料合成硝基甲苯的反应,甲苯转化率达90.14%,硝化产物 o/p 值达0.89。

2006年,刘丽荣等^[52]研究制备了 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 和一系列不同锆、钛原子比的 $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 固体超强酸催化剂,以发烟硝酸-醋酐为硝化剂,讨论了其催化下甲苯的选择性硝化,甲苯硝化产物 o/p 值达0.89,产物得率达93.9%。该固体超强酸催化剂不经任何处理可直接回收利用,循环使用5次,其活性基本不变。

3.5 杂多酸催化剂

杂多酸是一类含有氧桥的多核配合物,具有类似于分子筛的笼型结构特征。它对于很多反应都具有较高的催化活性,而且一些杂多酸化合物所催化的反应已经实现工业化,因此杂多酸在硝化反应方面的应用也开始逐渐受到关注^[53-54]。

Sato H研究了其在固态时的气相硝化反应催化活性,证实杂多酸本身或将其负载于 SiO_2 上,对苯的硝化并不具有太高的活性,但被碱金属部分中和后形成的盐却对苯的一硝化显示出极高的催化活性。也有一些过渡金属的盐类化合物催化硝化反应的报道^[55]而且能实现邻硝基甲苯的原子经济硝化。

2008年,刘丽荣等^[56-58]以发烟硝酸-醋酐为硝化剂,分别以具有 Keggin 结构的硅钨酸、磷钨酸、磷钼酸等杂多酸为催化剂,研究了甲苯的选择性硝化,最佳选择性硝化工艺条件下,硝化产物 o/p 值和产物收率可分别达0.89, 91.6%; 1.11, 99.9%; 0.88, 82.5%。

相同条件下,磷钨酸、硅钨酸和磷钼酸催化甲苯硝化反应的活性大小顺序是:磷钨酸 > 硅钨酸 > 磷钼酸。

2008年,叶志文^[59]用负载型杂多酸为催化剂, N_2O_5 为硝化剂的新型硝化体系,对甲苯的硝化反应进行研究。分别考察了杂多酸类型、载体种类、杂多酸负载量及催化剂循环使用次数等因素对硝化反应的影响。结果证明,负载型杂多酸能显著提高 N_2O_5 的硝化能力;催化剂回收后可直接重复使用,甲苯硝化反应得率为34%,对位选择性达到58.9%。

3.6 沸石分子筛及其改性物催化剂

20世纪60年代初 Weisz 提出规则结构分子筛的

“择形催化”概念以后,分子筛的研究引起了人们极大的兴趣。由于分子筛的多样性和稳定性,以及它的独特的选择和择形相结合的性能使得“分子筛催化”已发展成为催化领域中的一个重要分支学科。从最初阶段的低、中(如A, X, Y和L型)硅铝比沸石,到70年代开发的以ZSM-5为代表的高硅三维交叉直通道的新结构沸石,直至80年代成功开发的非硅、铝骨架的磷酸铝系列分子筛,沸石分子筛的研究一直受到人们的关注^[60]。

沸石分子筛用于选择性合成反应已经早有报导^[61-63]。1994年, Kwok等^[64]以硝酸丙酯为硝化剂,考察了一系列硅铝比不同的ZSM-5分子筛催化硝化甲苯的区域选择性, Kwok认为高的硅铝比对提高对位选择性有利,当硅铝比为1000时,最好的邻对比例为0.05,异构体的产率为54%。

1995年,蔡春^[65]研究了用硝硫混酸硝化甲苯时,改性ZSM-5分子筛对硝化产物区域选择性的影响。研究得出的优化反应条件为:甲苯10 mL, 40 mL CCl_4 为溶剂,分子筛硅铝比为200, Fe、Mg混合改性ZSM-5催化剂用量为10 g,反应温度 $< 0^\circ\text{C}$, 混酸为6 mL 98% (质量分数)的 HNO_3 和30 mL $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 20\% \text{SO}_3$ 。混合改性ZSM-5催化剂在优化反应条件下重复使用5次, o/p 值均在0.25 ~ 0.32范围内,收率均在95.4% ~ 99.6%之间。

同年,蔡春^[66]用Fe、Mg对ZSM-5分子筛催化剂进行了改性,并将其用作甲苯区域选择性硝硫混酸硝化反应的催化剂,可以使产物中对硝基甲苯的单程收率提高约10%,在接近现行硝化工艺的条件下,以Fe-Mg-ZSM-5为催化剂时, o/p 值为0.82。

1998年, Smith K等^[67]对沸石分子筛催化剂对甲苯硝化区域选择性的影响进行了研究,结果表明催化剂对硝化产物的区域选择性产生了较大影响, o/p 值最低可达0.23。但反应温度在 $-50 \sim 30^\circ\text{C}$ 间变化以及反应物的加入顺序对甲苯硝化的区域选择性影响不大。

2000年,彭新华^[68]研究了分子筛上甲苯硝化的区域选择性,以提高甲苯的对位硝化能力。实验发现以硝酸为硝化试剂,以高硅铝比的ZSM-5为催化剂时,甲苯硝化的区域选择性较好。通过对HZSM-5(硅铝比为62.2)及其金属离子交换催化剂MZSM-5 ($M = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{La}$)的应用考察,发现以LaZSM-5为催化剂时甲苯硝化的区域选择性最高, o/p 值为1.16。

同年, Choudary^[69]等以硝酸为硝化剂,以Si/Al比为22.27的沸石作催化剂,代替传统的硝硫混酸对甲苯进行一段硝化。由于硝化体系没有加入乙酐、

硝酸酰基化合物及硫酸,反应几乎为零排放、无腐蚀且水的需求量较低。

2001年,彭新华等^[33]研究了在 $\text{NO}_2\text{-O}_2$ 体系中各种沸石分子筛催化下甲苯的区域选择性硝化,室温条件下,以不同沸石分子筛为催化剂(用量均为2.0 g),以5.0 mL NO_2 对5.0 mL 甲苯进行液相硝化反应,结果表明FeHZSM-5催化活性最高,硝化产物 o/p 值达0.22。

2004年,郭灿雄^[70]等以二氧化氮为硝化剂,在有氧气存在的液相反应中,比较了不同类型的分子筛对甲苯选择性硝化的催化性能。结果表明H β 沸石的催化活性和对位选择性均高于其它催化剂。

同年,Bernasconi等^[71]对BEA-型沸石进行水蒸汽、酸浸处理,然后用来催化硝酸硝化甲苯,结果表明,产物渗出催化剂孔径的速率对硝化反应影响很大,蒸汽处理能提高硝化产物渗出速率,利于提高催化活性;B酸位密度过高则会降低产物渗出速率,从而降低甲苯硝化的对位选择性。

2005年,张强^[72]等采用间歇式高压反应器研究了甲苯的 NO_2/O_2 硝化反应,考察了反应条件对反应活性的影响。结果表明,在HZSM-5分子筛为催化剂的情况下,反应的转化率达到100%,对硝基甲苯的选择性为45%。

2006年,钱华^[73]等研究了HZSM-5分子筛催化下,五氧化二氮对甲苯的硝化反应,结果表明在最佳反应条件下,甲苯硝化反应得率为42%,对位选择性达78.9%。

沸石分子筛催化剂虽然对甲苯的硝化具有一定的催化活性,并表现出强的对位选择性,但仍然存在着反应时间过长等缺点。

3.7 分子印迹聚合物催化剂

一直以来,人们就梦想着能够生产象天然酶那样高效专一的新型催化剂,即模拟酶,将天然酶的催化原理用到合成催化材料设计中的想法是一种极具创新性和发展潜力的构思。

分子印迹技术(MIT)是一种多学科发展的仿生催化技术,它的出现为高效人工酶催化剂的开发带来了新的希望。一些共价、非共价型分子印迹聚合物制备上的开拓性进展,使分子印迹技术得到了迅速发展。由于具有良好的预定性、分子识别性和实用性,分子印迹技术将在分离纯化、传感器以及催化有机反应等领域发挥重要作用,因而具有广泛的应用前景。

2006年,董伟等^[74]以甲苯硝化反应的产物类似物对硝基苯酚作为模板合成了一系列分子印迹聚合

物,采用比表面分析和热分析等现代分析方法对分子印迹聚合物予以表征。成功的将分子印迹聚合物用于催化 NO_2 硝化反应,探讨合成分子印迹聚合物所用的功能单体的种类、交联度等对甲苯的 NO_2 硝化反应区域选择性的影响。结果显示分子印迹聚合物提高了甲苯的对位选择性硝化能力,其中以甲基丙烯酸为功能单体的分子印迹聚合物为催化剂时的对位选择性最好,硝化产物邻对比为0.89。

3.8 全氟烷基磺酸盐催化剂

以全氟烷基磺酸盐代替传统的Lewis酸或硫酸催化芳烃的硝化反应是近几年出现的一种新的硝化方法,该方法的副产物只有水,且催化剂易于回收,可重复使用,是一种高效、环境友好的新工艺^[75]。

2005年,易文斌^[76]以全氟萘烷为氟溶剂,全氟辛基磺酸铯为催化剂,对甲苯进行了氟两相硝化。含有催化剂的氟相通过简单的相分离,就可回收利用,产物 o/p 值可达1.09。

同年,袁余斌^[77]利用系列全氟烷基磺酰亚胺盐作为一种新型的Lewis酸催化剂,用于催化芳香化合物与等摩尔65%硝酸的硝化反应。结果表明全氟烷基磺酰亚胺盐不仅具有环境友好和原子经济的特点,而且是一类比常规Lewis酸更有效的芳香化合物硝化反应的催化剂。

2006年,易文斌^[78]制备了全氟辛基磺酸稀土金属盐,并研究了该催化剂作用下甲苯的氟两相硝化反应。考察了催化剂用量和带有不同配体的稀土金属催化剂对反应的影响。研究表明,以 $\text{Yb}(\text{OPf})_3$ 为催化剂时甲苯硝化反应产物得率为56%,对位选择性为45%。

同年,李小青等^[79]利用三氟甲磺酸盐作为新型的Lewis酸催化剂,用于甲苯与等物质的量的硝酸的硝化反应。通过对不同催化剂进行考察发现 $\text{Zr}(\text{OTf})_4$ 和 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 的催化性能最好,甲苯转化率分别达77.1%和67.4%。使用98%硝酸能使转化率达100%,而用甲苯作溶剂时转化率达95.4%。对硅胶负载催化剂的考察发现硅胶负载催化剂 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 能使甲苯转化率升至89.9%,且异构体分布有所改变,其 $o:m:p$ 为44.6:5.7:49.7。

3.9 离子液体催化剂

近年来,对离子液体(ion liquid, IL)中硝化反应的研究日渐活跃^[80-82]。该方法通过简单的倾析就可实现硝化产物与催化体系的分离,催化剂能够循环使用,该工艺符合绿色化学的发展方向,具有良好的应用前景。

2001年,Laali^[83]等研究了硝化剂种类、硝化反应

条件、RTIL 种类对硝化反应选择性的影响,发现 $[\text{Emim}][\text{AlCl}_4]$ 和 $[\text{NO}_2][\text{BF}_4]$ 等都不适于作为硝化反应的溶剂,而 $[\text{Emim}][\text{OTf}]$ 、硝基异丁酯/三氟甲磺酸等是较合适的硝化体系,硝化反应几乎可以定量地进行。将 $[\text{NO}_2][\text{BF}_4]$ 与 $[\text{emim}]\text{Cl}$ 以 1 : 1 的比例混合在低温下对甲苯进行硝化,硝化产物 o/p 值为 1.50,产率为 21%;而在 CH_2Cl_2 中用 $[\text{NO}_2][\text{BF}_4]$ 对甲苯进行硝化,作者推测 $[\text{NO}_2][\text{BF}_4]$ 和 NO_2Cl 都可用作硝化剂,在没有 Lewis 酸存在的条件下, NO_2Cl 对苯和甲苯进行硝化速度非常缓慢,而在合适的 Lewis 酸中 NO_2Cl 有可能成为一种高效的硝化剂。将 $[\text{NO}_2][\text{BF}_4]$ 与 $[\text{emim}][\text{AlCl}_4]$ 混合后对甲苯进行硝化,产物 o/p 值为 1.31,产率为 47%。在 $[\text{emim}][\text{OTf}]$ 离子液体中以 $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ 或 TfOH 为催化剂的 RONO_2 硝化,产物 o/p 值为 1.0,产率为 69%,而在 TfOH 催化的硝化反应中,产物 o/p 值为 1.45,产率为 60%。在 $[\text{emim}][\text{NO}_3]$ 离子液体中以 $\text{TfOH}/\text{Tf}_2\text{O}$ 为催化剂对甲苯进行硝化,产物 o/p 值为 1.43,产率为 36%。

2003 年, Lancaster 等^[84] 研究了离子液体阳离子的选择对甲苯硝化的影响。结果表明在硝酸-醋酐体系中使用吡啶阳离子型离子液体 $[\text{bmpy}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ 对甲苯进行硝化,其对位硝化选择比其它体系稍高,而各种体系中硝基甲苯产率由低到高依次为 $[\text{bmim}]^+$, $[\text{bm2im}]^+$, $[\text{bmpy}]^+$ 型离子液体。

2006 年,乔昆等^[85] 将酸性离子液体负载到改性硅胶载体上催化甲苯的选择性硝化。结果表明,采用此类固载化的催化剂催化能力明显增强,比单纯离子液体更高的活性。硝化产物 o/p 值为 0.56,甲苯转化率为 85.8%。此方法在产物分离、催化剂回收利用方面具有明显优势,尤其提供了在工业上进行连续生产的能力。

2007 年,方东等^[86] 合成了 1-甲基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐功能化室温离子液体,并以其作为催化剂,以 68% (质量分数) 的 HNO_3 为硝化试剂,实现了甲苯绿色硝化反应。原料 $n(\text{硝酸}) : (\text{甲苯}) : n(\text{催化剂})$ 为 150 : 50 : 1,于 60 °C 下反应 10 h,一硝化产物产率为 70.4%,选择性 100%, o/p 值为 1.43。

同年,齐秀芳等^[87] 研究了在无挥发性有机溶剂存在的条件下,基于 *N*-丁磺酸吡啶阳离子的 Brønsted 酸性功能离子液体在甲苯的 67% (质量分数) 的 HNO_3 硝化中的作用,考察了离子液体的用量、反应时间、反应温度、不同的阴离子) 对反应的影响。发现可提供两个质子酸性位的 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Py}]\text{HSO}_4$ 存在下的

硝化反应过程伴随的副反应较少,表现出了最佳催化效果,甲苯与硝酸的摩尔比为 1 : 1,离子液体的摩尔分数为 5,70 °C 反应 12 h,一硝基甲苯的收率为 39.6%, o/p 值为 1.03;离子液体可重复使用 4 次。

2008 年,齐秀芳等^[88-89] 合成了一系列新型的低毒且价廉的基于己内酰胺阳离子的 Brønsted 酸性离子液体,应用于催化甲苯的硝酸/乙酐硝化反应,显示出良好的催化作用,获得高的收率和较好的区域选择性。当硝酸与甲苯摩尔比为 1 : 1,离子液体的摩尔分数为 10% 时,室温反应 2 h,一硝基甲苯的收率为 99.7%, o/p 值为 1.03;离子液体可重复使用 4 次。又研究了以 1-甲基-3-丁磺酸咪唑型离子液体为溶剂和催化剂,进行了甲苯的 67% (质量分数) 的 HNO_3 硝化反应研究。结果表明, $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$ 催化效果的最好,当甲苯与硝酸的摩尔比为 1 : 1,离子液体的用量为底物的 5% (摩尔分数),80 °C 反应 22 h,可使甲苯的转化率达到 65.1%,一硝基甲苯的收率为 40.7%, o/p 值为 1.24。

2009 年,刘丽荣等^[4] 合成了 $\text{HNIL} \cdot \text{NO}_3^-$ 和 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 两种新型酸性离子液体,这两种离子液体均具有不挥发、不易燃、无毒、与产物易分离等特性,利用其作为甲苯选择性硝化反应的催化剂,研究了离子液体种类用量、硝化反应时间、温度,有无醋酐以及催化剂的循环使用等因素对甲苯硝化反应选择性的影响。结果表明,在醋酐存在条件下,以 CCl_4 为溶剂,以 95% (质量分数) 的 HNO_3 为硝化剂,温度控制在 55 °C,反应 60 min,3.0 g $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 新型酸性离子液体催化剂,对甲苯进行硝化,产物 o/p 值达 1.12,较硝硫混酸的 1.67 显著降低,产物收率达到 99.4%。显示出优于甲苯的硝硫混酸的硝化结果。此类催化剂循环使用性能好,可从生产源头上解决环境污染的问题。

同年,段雪蕾等^[90] 考察了 NO_2 /空气体系中不同离子液体对甲苯的硝化反应的影响。反应在稍过量的 NO_2 (甲苯与 NO_2 摩尔比为 1 : 1.4) 中先于 -10 ~ 0 °C 反应一段时间,然后在 25 °C 反应 20 h,得到较好的收率和选择性。 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Py}]\text{HSO}_4$ 与甲苯的摩尔比为 0.15 时,显示出最好的催化活性,硝基甲苯的收率达 77%,硝化产物 o/p 值达 1.27。

3.10 酸式盐催化剂

酸式盐是一种性质稳定的无机固体酸,不溶于有机酸和醇,易溶于水,其水溶液显强酸性,且兼有廉价易得、反应条件温和、不腐蚀设备、无环境污染、易分离,回收容易,催化活性好,使用安全方便,不经任何处

理便可重复使用,后处理工艺简单,反应时间短,无废液排放,活性高,用量少,易保存使用和运输等优点,符合工业化应用的基本要求,能够满足化工生产高效、经济和环保的需求,有广阔的工业化前景。

2007~2008年,刘丽荣等^[91-93]将磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、硫酸氢钠等三种酸式盐作为甲苯选择性硝化反应的催化剂,研究了催化剂用量、硝化反应时间、温度以及催化剂的循环使用等因素对甲苯硝化反应选择性的影响。结果表明,最佳工艺条件下硝化产物 *o/p* 值和收率分别为: 1.16, 100%; 0.96, 95.1%; 1.09, 99.9%。三种酸式盐催化剂不经任何处理可直接回收利用,循环使用5次,其活性基本不变。

4 结 论

在各种甲苯硝化反应用硝化剂中,硝酸盐对于底物非常活泼以及对酸较为敏感的化合物的硝化往往具有独到之处,但对甲苯的硝化存在反应时间过长、催化剂再生困难等问题,许多研究者对其工业前景并未看好;硝酸-硫酸、硝酸-硫酸-磷酸硝化体系反应的主要特点是反应速度快,但反应产物异构体的比例随反应条件变化的改变很小,即硝化产物区域选择性很低;硝酸-醋酸、硝酸-醋酐法后处理过程分离较为困难,故不具有工业化前景;硝酸酯硝化剂成本较高,不满足工业化生产要求。 N_2O_5 作为硝化剂有反应条件温和、反应速率快、在非酸介质中进行、选择性好、收率高、三废少等特点。 N_2O_5 的低成本制备是其工业应用的前提。 N_2O_5 电解脱水法是目前国外最新的工业制备 N_2O_5 的方法,具有工艺简单、过程易于控制、电流效率高、产品质量好的特点,英、美等国已开发成功生产能力为5 t/h的电解槽。有望实现廉价、方便、规模化地生产 N_2O_5 。我国天津大学的电化学合成小组也已在 N_2O_5 的工业化生产方面取得突破性进展。因此,鉴于 N_2O_5 的硝化技术具有无污染性、安全性和合成产品高品质等优点,及其在合成有机基础材料和含能材料等领域的广泛应用。随着人们环保理念的增强,作为绿色硝化剂的 N_2O_5 将在绿色硝化有更加广阔的工业化应用前景。

各种甲苯硝化反应用催化剂均能不同程度的提高甲苯硝化反应的选择性,并对环保有一定促进作用。但离子交换树脂催化剂,粘土及其改性物催化剂,金属氧化物及其复合物催化剂,固体超强酸催化剂,杂多酸催化剂,沸石分子筛及其改性物催化剂,分子印迹聚合物催化剂,全氟烷基磺酸盐催化剂及离子液体催化剂,

存在成本高、生产工艺复杂,其中的固体催化剂往往需要高温焙烧、改性等处理,从而使反应成本进一步增加。

酸式盐催化剂廉价易得、催化剂用量少、操作使用方便、催化活性好,且再生循环使用性能优良、产品收率高、反应条件温和,不腐蚀反应设备,不污染环境,符合环境保护和清洁生产要求,可基本实现生产工艺的高效、经济和环境友好,是一种极具工业化开发价值的硝化反应催化剂。

因此,以五氧化二氮为硝化剂的甲苯酸式盐催化硝化应具有节约能源及原材料、产生废酸废水少、腐蚀性小等特点,该方法是一种极具发展前景的绿色硝化方法,环境和经济意义均很重大,满足可持续发展方面的需求,最有可能成为硝化反应发展的重要趋势,引领该领域研究方向的未来。目前,本课题组在此方面研究已取得了突破性进展。

参考文献:

- [1] Olah G A, Malhotra R, Narang S C. Nitration: Methods and Mechanism[M]. Ed. Feuer H, New York: VCH Publishers, 1989.
- [2] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏教育出版社, 1993.
- [3] Samantha B, Pirngruber G D, Roel P. Influence of the properties of zeolite BEA on its performance in the nitration of toluene and nitrotoluene[J]. *J Catal*, 2004, 224: 297-303.
- [4] 刘丽荣. 固体酸和离子液体催化甲苯选择性硝化反应研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
LIU Li-rong. Study on selective nitration of toluene on solid acid and acidic ionic liquid catalysts[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2009.
- [5] Coomes R G, Russell L W. Nitration of aromatic compounds by tetranitratotitanium (IV) in carbon tetrachloride solution[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans II*, 1974: 830-834.
- [6] Olah G H, Fung A P, Narang S C, et al. Boron trifluoride catalyzed nitration of aromatics with silver nitrate in acetonitrile solution[J]. *J Org Chem*, 1981, 46(17): 3533-3537.
- [7] Cornélis A, Laszlo P, Pennetreau P. Nitration of phenols by clay-supported ferric nitrate[J]. *Bull Soc Chem Belg*, 1984, 93(11): 961-972.
- [8] Cornélis A, Delaude L, Gerstmaier A, et al. A procedure for quantitative regioselective nitration of aromatics hydrocarbons in the laboratory[J]. *Tetrahedron Lett*, 1988, 29(44): 5657-5660.
- [9] 吕春绪, 蔡春. 金属硝酸盐-醋酐硝化剂的研究[J]. 兵工学报, 1994, 2: 42-45.
Lü Chun-xu, Cai Chun. Investigation on a nitration agent consisting of metallic nitrates and acetic anhydride[J]. *Acta Armamentarii*, 1994, 2: 42-45.
- [10] John M Mellor, Stifun Mittoo, Rachel Parkes, et al. Improved nitrations using metal nitrate-sulfuric acid systems[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56: 8019-8024.
- [11] Cornélis A, Laszlo P, Pennetreau P. Nitration of estrone into 2-nitroestrone[J]. *J Org Chem*, 1983, 48: 4771-4772.
- [12] Cornélis A, Laszlo P. Clay-supported copper (II) and iron (III) nitrates: novel multipurpose reagents for organic synthesis[J].

- Synthesis*, 1985(10): 909–918.
- [13] Laszlo P, Vandormael J. Regioselective nitration of aromatic hydrocarbons by metallic nitrates on the K10 montmorillonite under menke conditions [J]. *Chem Lett*, 1988(11): 1843–1846.
- [14] Nunciate C, Marziano Passerini, John H Rees, et al. Kinetics of nitration of aromatic hydrocarbons in purified acetic anhydride [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans II*, 1977: 1361–1366.
- [15] 蔡春. 芳香族化合物的控制硝化及机理研究[D]. 博士学位论文. 南京理工大学, 1992.
CAI Chun. Controlled nitration of aromatic compounds and its mechanism [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 1992.
- [16] 彭新华. 固体催化剂和载体上芳烃的选择性硝化反应研究[D]. 博士学位论文. 南京理工大学, 1997.
PENG Xin-hua. Regioselective nitration of aromatic hydrocarbons on solid acid catalysts and supports [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 1997.
- [17] 程广斌. 固体酸催化剂上芳香族化合物区域选择性硝化反应研究[D]. 博士学位论文. 南京理工大学, 2002.
CHENG Guang-bin. Study on regioselective nitration of aromatic compounds and on solid acid catalysts [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2002.
- [18] Michael E Kurz, Lin Tien A Yang, Edward P Zahora, et al. Nitration by aroyl nitrates [J]. *J Org Chem*, 1973, 38(3): 2271–2277.
- [19] Smith K, Fry K. Para-selective mononitration of alkylbenzenes under mild conditions by use of benzoyl nitrate in the presence of a zeolite catalyst [J]. *Tetrahedron Lett*, 1989, 30(39): 5333–5336.
- [20] 彭新华, 吕春绪. 皂土催化剂上芳烃的硝酸酯硝化反应的区域选择性研究[J]. 有机化学, 2000, 20(4): 570–573.
PENG Xin-hua, Lü Chun-xu. Regioselectivity of aromatic nitration (with alkyl nitrates) in the presence of acid-treated bentonite catalysts [J]. *Chinese Journal Organic Chemistry*, 2000, 20(4): 570–573.
- [21] Suzuki H, Takeuchi T, Mori T. Ozone-mediated nitration of alkylbenzenes and related compounds with nitrogen dioxide [J]. *J Chem Soc*, 1993: 1591–1597.
- [22] Suzuki H, Murashima T, Kozai I. Ortho enhancement in the ozone-mediated nitration of aromatic carbonyl compounds with nitrogen dioxide [J]. *Chem Lett*, 1993: 1421–1424.
- [23] Mori T, Suzuki H. Aromatic compounds with lower oxides of nitrogen [J]. *Synlett*, 1995, 5: 383–392.
- [24] Suzuki H, Tatsumi A, Suzuki H Ideo, et al. A novel non-acid method for the preparation of 2, 2, 2-trifluoro-1-(3-nitrophenyl) ethanone and 1-nitro-3-trifluoromethylbenzene, versatile starting materials for trifluoromethyl-constraining aromatic compounds [J]. *Synthesis*, 1995: 1353–1354.
- [25] Suzuki H, Takeuchi T, Mori T. Ozone-mediated nitration of phenyl alkyl ethers, phenyl acetic esters and related compounds with nitrogen dioxide. The highest ortho substitution observed in the electrophilic nitration of arenes [J]. *J Org Chem*, 1996, 61: 5944–5947.
- [26] Suzuki H, Yonezawa S, Mavda K. Ozone-mediated reaction of aromatic acetals and acylal with nitrogen dioxide: A novel methodology for the nuclear nitration of acid-sensitive aromatic compounds under neutral conditions [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1994: 1367–1368.
- [27] Suzuki H, Mori T. Ozone-mediated nitration chloro-andbromo-benzenes and some methyl derivative with nitrogen dioxide, high ortho-directing trends of chlorine and bromine substituents [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans II*, 1994: 479–483.
- [28] Suzuki H, Murashima T. Ozone-mediated nitration of aromatic ketones and related compounds with nitrogen dioxide [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1994: 903–907.
- [29] Suzuki H, Tomaru J, Murashima T. Ozone-mediated nitration of benzoic acid: its alkali and alkali-earth metal salts, ester, acid chloride, nitrile and amide with nitrogen dioxide [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1994: 2413–2416.
- [30] Suzuki H, Mori T, Maeda K. Ozone-mediated reaction of polychlorobenzenes and some related halogen compounds with dioxide: A novel non-acid methodology for the selective mononitration of moderately deactivated aromatic system [J]. *Synthesis*, 1994: 841–845.
- [31] Suzuki H, Mori T, Maeda K. Reversal of the ortho-para isomer ratios by altering the initial concentration of substrate in the ozone-mediated nitration of chloro- and bromo-benzenes [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, 17: 1355–1357.
- [32] Smith K, Almeer S, Black S J. Para-selective nitration halogenobenzenes using a nitrogen dioxide-oxygen-zeolite system [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 2000: 1335–1337.
- [33] Peng X H, Suzuki H, Lü C X. Zeolite-assisted nitration of neat toluene and chlorobenzene with nitrogen dioxide/molecular oxygen system. Remarkable enhancement of para-selectivity [J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(26): 4357–4359.
- [34] 蔡春, 吕春绪. 五氧化二氮对一元取代苯的硝化研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 25–27.
CAI Chun, Lü Chun-xu. Investigation on nitration of monosubstituted benzene with nitrogen pentoxide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 25–27.
- [35] 钱华. 五氧化二氮在硝化反应中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
QIAN Hua. Research on the nitration by dinitrogen pentoxide [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2008.
- [36] 蔡春, 吕春绪. 甲苯定位硝化的研究[J]. 精细化工, 1991, 8(3): 35–37.
CAI Chun, Lü Chun-xu. A study on the para-orientation nitration of toluene [J]. *Fine Chemicals*, 1991, 8(3): 35–37.
- [37] 张培成, 关瑾, 李永刚, 等. 单取代苯选择性硝化反应的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 1994, 8(2): 105–109.
ZHANG Pei-cheng, GUAN Jin, LI Yong-gang, et al. Research on selective nitration of mono-substituted benzenes [J]. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*, 1994, 8(2): 105–109.
- [38] Tanabe K, Misono M, Ono Y, et al. 新固体酸和碱及其催化作用 [M]. 郑禄彬, 王公慰, 张盈珍, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [39] Gigante B, Prazeres A, Marelo-Curto M. Mild and selective nitration by claycop [J]. *J Org Chem*, 1995, 60: 3445–3447.
- [40] 彭新华, 吕春绪, 陈云天. 甲苯的固体酸催化选择性一段硝化[J]. 精细化工, 2000, 12(6): 41–42.
PENG Xin-hua, Lü Chun-xu, CHEN Yun-tian. Selective mononitration of toluene in the presence of solid acid catalysts [J]. *Fine Chemicals*, 2000, 12(6): 41–42.
- [41] Aramendía M A, Boruó V, Jiménez C. Synthesis and characterization of ZrO₂ as acid-basic catalysts: reactivity of 2-methyl-3-butyl-

- tyn2-ol[J]. *J Catal*,1999,183: 240-250.
- [42] Barton D G, Soled S L, Meitzner G D, et al. Structural and catalytic characterization of solid acids based on zirconia modified by tungsten oxide[J]. *J Catal*,1999,181: 57-72.
- [43] Yadav G D, Nair J J. Selectivity engineering in the nitration of chlorobenzene using ecletically engineered sulfated zirconia and carbon molecular sieve catalysts[J]. *Catal Lett*,1999,62: 49-52.
- [44] Milczak T, Jacniacki J, Zawadzki J. Nitration of aromatic compounds on solid catalysts[J]. *Synth Commun*,2001,31(2): 173-181.
- [45] 刘丽荣,吕春绪,李霞. 固体铌酸催化下甲苯的硝化[J]. *应用化学*,2007,24(12): 1374-1377.
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, LI Xia. Regioselective nitration of toluene in the presence of solid niobic acid catalysts[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*,2007,24(12): 1374-1377.
- [46] 刘丽荣,吕春绪,张晓波,等. 铌酸及其改性催化剂上甲苯的区域选择性硝化[J]. *精细化工*,2007,24(10): 988-990+995.
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, ZHANG Xiao-bo, et al. Regioselective nitration of toluene in the presence of solid niobic acid and its modified catalysts[J]. *Fine Chemicals*,2007,24(10): 988-990+995.
- [47] 程广斌,吕春绪,彭新华. 一硝基氯苯的区域选择性合成研究[J]. *应用化学*,2002,19(3): 271-275.
CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, PENG Xin-hua. Regioselective synthesis of mononitro chlorobenzene[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*,2002,19(3): 271-275.
- [48] Sato H, Nagai K, Yoshioka H. Vapor phase nitration of benzene over solid acid catalysts IV, Nitration with nitric acid(3)[J]. *Appl Catal A: General*,1999,180: 359-366.
- [49] 阳年发,张春华. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 对甲苯选择性催化作用[J]. *化学研究与应用*,1996,8(4): 53-56.
YANG Nian-fa, ZHANG Chun-hua. Regioselective catalysis of solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ for mononitration of toluene[J]. *Chemical Research and Application*,1996,8(4): 53-56.
- [50] 潘声成. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化甲苯硝化的研究[J]. *精细石油化工进展*,2003,4(6): 17-19.
PAN Cheng-sheng. Nitration of toluene catalyzed by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*,2003,4(6): 17-19.
- [51] 谢长红,张凌云,袁晶,等. 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}^{3+}$ 催化硝化甲苯的研究[J]. *化学研究与应用*,2006,18(9): 1052-1056.
XIE Chang-hong, ZHANG Ling-yun, YUAN Jing, et al. Nitration of toluene catalyzed by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}^{3+}$ [J]. *Chemical Research and Application*,2006,18(9): 1052-1056.
- [52] 刘丽荣,吕春绪,李霞. 固体超强酸 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化下甲苯的区域选择性硝化[J]. *火炸药学报*,2006,29(2): 1-3.
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, LI Xia. Regioselective nitration of toluene with nitric acid in the presence of solid super strong acid $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ catalysts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2006,29(2): 1-3.
- [53] 韩岩涛,赵新强,刘择收,等. 负载型杂多酸催化苯硝化反应研究[J]. *精细石油化工*,2005,22(5): 1-4.
HAN Yan-tao, ZHAO Xin-qiang, LIU Zhe-shou, et al. Study on nitration of benzene to nitrobenzene over superacid heteropolyacid catalyst[J]. *Specialty Petrochemicals*,2005,22(5): 1-4.
- [54] Sato H, Nagai K, Yoshioka H, et al. Vapor-phase nitration of benzene over solid acid catalysts(3): Nitration with nitric acid; mixed metal oxide treated with sulfuric acid and heteropolyacid partially neutralized[J]. *Appl Catal A: General*,1998,175: 209-213.
- [55] Fancis J Wailer, Anthony G M Barret, Christopher Braddock D, et al. Hafnium(IV) and zirconium(IV) triflates as superior recyclable catalysts for the atom economic nitration of o-nitrotoluene[J]. *Tetrahedron Lett*,1998,39: 1641-1642.
- [56] 刘丽荣,吕春绪,张晓波. 硅钨酸催化下甲苯的选择性硝化[J]. *含能材料*,2008,16(3): 341-343.
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, ZHANG Xiao-bo. Selective nitration of toluene at the presence of silicotungstic acid catalyst[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2008,16(3): 341-343.
- [57] 刘丽荣,吕春绪,张晓波,等. 磷钼酸催化下甲苯的区域选择性硝化[J]. *精细化工*,2008,25(1): 119-121.
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, ZHANG Xiao-bo, et al. Regioselective nitration of toluene with nitric acid in the presence of phosphotungstic acid catalysts[J]. *Fine Chemicals*,2008,25(1): 119-121.
- [58] 刘丽荣,吕春绪,张晓波. 磷钼酸催化下甲苯的区域选择性硝化[J]. *精细化工*,2008,25(6): 618-620.
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, ZHANG Xiao-bo. Regioselective nitration of toluene with nitric acid in the presence of phosphomolybdic acid catalysts[J]. *Fine Chemicals*,2008,25(6): 618-620.
- [59] 叶志文,钱华,吕春绪. 负载型杂多酸催化下 N_2O_5 对甲苯的选择性硝化[J]. *应用化学*,2008,25(2): 185-188.
YE Zhi-wen, QIAN Hua, Lü Chun-xu. Supported heteropolyacids assisted selectivenitration of toluene with N_2O_5 [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*,2008,25(2): 185-188.
- [60] 梁娟,何曙霓. 催化科学与技术-催化剂新材料[M]. 北京: 化学工业出版社,1990.
- [61] Heering J, Kotter M, Reikert L. Diffusion and catalytic reaction in zeolite ZSM-5[J]. *Engineering Science*,1982,37(4): 581-584.
- [62] Kim J H, Yamagishi K, Namba S, et al. Para-selectivity of a highly siliceous zsm-5 zeolite modified with arsenic(III)[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*,1990: 1793-1794.
- [63] Romannikov V N, lone K G. The peculiarities of toluene and modified beta zeolites[J]. *J Catal*,1994,146: 211-217.
- [64] Kwok T J, Jayasuriya K. Application of H-ZSM-5 zeolite for regioselective mononitration of toluene[J]. *J Org Chem*,1994,59: 4939-4942.
- [65] 蔡春,吕春绪. 改性 ZSM-5 分子筛在甲苯一段硝化中的应用[J]. *应用化学*,1995,12(4): 40-42.
CAI Chun, Lü Chun-xu. Application of modified zeolite in mononitration of toluene[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*,1995,12(4): 40-42.
- [66] 蔡春,吕春绪. 改性分子筛对甲苯一段硝化产物的影响[J]. *含能材料*,1995,3(4): 22-26.
CAI Chun, Lü Chun-xu. Effects of modified zeolite on mononitration on products of toluene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,1995,3(4): 22-26.
- [67] Smith K, Musson A, Deboos G A. A novel method for the nitration for the simple aromatic compounds[J]. *J Org Chem*,1998,63: 8448-8454.
- [68] 彭新华,吕春绪. ZSM-5 催化剂上甲苯的硝酸硝化的区域选择性[J]. *精细化工*,2000,17(1): 17-18.
PENG Xin-hua, Lü Chun-xu. Regioselectivities of toluene nitra-

- tion with nitric acid on ZSM-5 catalyst[J]. *Fine Chemicals*, 2000, 17(1): 17-18.
- [69] Choudary B M, Sateesh M M, Lakshmi K, et al. Selective nitration of aromatic compounds by solid acid catalysts[J]. *Chem Commun*, 2000(1): 25-26.
- [70] 郭灿雄, 雒纯丹, 张强. β 沸石对 NO_2 选择性硝化甲苯的催化性能[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(6): 74-78.
GUO Can-xiong, LUO Chun-dan, ZHANG Qiang. Catalytic para-selective nitration of toluene with NO_2 over zeolite beta[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2004, 31(6): 74-78.
- [71] Bernasconi S, Pirngruber G D, Prins R. Influence of the properties of zeolite BEA on its performance in the nitration of toluene and nitrotoluene[J]. *J Catalysis*, 2004(224): 297-303.
- [72] 张强, 赵海波, 徐文国. 甲苯的 NO_2/O_2 硝化新工艺[J]. 农药, 2005, 44(4): 169-171.
ZHANG Qiang, ZHAO Hai-bo, XU Wen-guo. A new technique for NO_2/O_2 nitration of toluene[J]. *Chinese Journal of Pesticides*, 2005, 44(4): 169-171.
- [73] 钱华, 叶志文, 吕春绪. HZSM-5 催化下 N_2O_5 对甲苯的绿色硝化[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 9-11.
QIAN Hua, YE Zhi-wen, LÜ Chun-xu. HZSM-5 assisted clean nitration of toluene with HZSM-5 assisted clean nitration of toluene with dinitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 9-11.
- [74] 董伟, 刘红, 陆霜, 等. 分子印迹聚合物的合成及其仿生催化性能的研究[J]. 南京理工大学学报, 2006, 30(3): 361-365.
DONG Wei, LIU Hong, LU Shuang, et al. Synthesis of molecularly imprinted polymers and their enzyme-mimicking catalysis[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2006, 30(3): 361-365.
- [75] SHI Min, CUI Shi-tong. Electrophilic aromatic nitration using perfluorinated rare earth metal salts in fluorine phase[J]. *Chem Commun*, 2002(9): 994-995.
- [76] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究(I)[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 52-54.
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluorine biphasic system(I)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 52-54.
- [77] 袁余斌, 聂进水, 王烁今, 等. 全氟烷基磺酰亚胺盐催化芳香化合物硝化反应的研究[J]. 有机化学, 2005, 25(4): 394-398.
YUAN Yu-bin, NIE Jin-shui, WANG Shuo-jin, et al. Aromatic nitration catalyzed by metal bis[(perfluoroalkyl)-sulfonyl] imides[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, 25(4): 394-398.
- [78] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究(II)[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 29-31.
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluorine biphasic system(II)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 29-31.
- [79] 李小青, 杜晓华, 徐振元. 三氟甲磺酸盐催化甲苯硝化反应的研究[J]. 有机化学, 2006, 26(8): 1111-1114.
LI Xiao-qing, DU Xiao-hua, XU Zhen-yuan. Toluene nitration catalyzed by metal triflates[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(8): 1111-1114.
- [80] Smith K, Liu S. Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild condition in ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 8611-8615.
- [81] Kun Qiao, Chiaki Yokoyama. Nitration of aromatic compounds with nitric acid catalyzed by ionic liquids[J]. *Chem Lett*, 2004, 33(7): 808-809.
- [82] Ajagopal R R, Srinivasan K V. Mono nitration of phenols with verde nitrate in room temperature ionic liquid[J]. *Synth Commun*, 2003, 33: 961-966.
- [83] Laali K K, Getwert V J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents[J]. *J Org Chem*, 2001, 66: 35-40.
- [84] Lancaster N L, Mestro V L. Aromatic nitrations in ionic liquids: The importance of cation choice[J]. *Chem Commun*, 2003: 2812-2813.
- [85] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silicagel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 246: 65-69.
- [86] 方东, 施群荣, 巩凯, 等. 离子液体催化甲苯绿色硝化反应研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 122-124.
FANG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai, et al. Green nitration of toluene in ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 122-124.
- [87] 齐秀芳, 程广斌, 段雪蕾, 等. Brønsted 酸性功能离子液体存在下甲苯的硝化反应[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 12-14+22.
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, DUAN Xue-lei, et al. Study on nitration of toluene in the presence of Brønsted acidic functional ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(5): 12-14+22.
- [88] 齐秀芳, 程广斌, 吕春绪, 等. 甲苯在基于己内酰胺的离子液体-硝酸/乙醚体系中的区域选择性硝化反应[J]. 应用化学, 2008, 25(2): 147-151.
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, LÜ Chun-xu, et al. Regioselective nitration of toluene with $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ catalyzed by caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(2): 147-151.
- [89] 齐秀芳, 程广斌, 吕春绪. 酸性离子液体存在下甲苯的硝酸硝化[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 398-400.
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, LÜ Chun-xu. Nitration of toluene with nitric acid in the presence of acidic ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 398-400.
- [90] 段雪蕾, 程广斌, 齐秀芳, 等. 离子液体- NO_2 /空气体系中甲苯的选择性硝化[J]. 应用化学, 2009, 26(2): 173-177.
DUAN Xue-lei, CHENG Guang-bin, QI Xiu-fang, et al. Regioselective nitration of toluene in ionic liquid- NO_2 /air systems[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2009, 26(2): 173-177.
- [91] 刘丽荣, 吕春绪, 张晓波. 磷酸二氢钠催化下甲苯的区域选择性硝化[J]. 精细化工, 2007, 24(11): 1139-1141.
LIU Li-rong, LÜ Chun-xu, ZHANG Xiao-bo. Regioselective nitration of toluene with nitric acid in the presence of sodium dihydrogen phosphate catalysts[J]. *Fine Chemicals*, 2007, 24(11): 1139-1141.
- [92] 刘丽荣, 吕春绪, 张晓波. 磷酸二氢钾催化下甲苯的选择性硝化[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 63-65.
LIU Li-rong, LÜ Chun-xu, ZHANG Xiao-bo. Selective nitration of toluene in presence of potassium dihydrogen phosphate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 63-65.
- [93] 刘丽荣, 吕春绪, 张晓波. 硫酸氢钠催化下甲苯的硝化[J]. 应用化学, 2008, 25(7): 874-876.
LIU Li-rong, LÜ Chun-xu, ZHANG Xiao-bo. Nitration of toluene in the presence of sodium bisulfate catalyst[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(7): 874-876.

Research Progress of Catalytic Nitration of Toluene

LIU Li-rong^{1,2}, ZHANG Suo-xin³, ZHANG Xiao-bo¹, XU Wei-na¹, WANG Yu-dong¹, Lü Chun-xu³

(1. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China; 2. Jiangsu Marine Resources Development Reserch Institute, Lianyungang 222005, China; 3. School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Recent research progress in clean nitration of toluene, including the application of nitrating reagent and catalyst is presented. Their specific features, merits and demerits are outlined, and the perspectives of the catalytic nitration of toluene are prospected. The potential application of dinitrogen pentoxide nitrating reagent and catalysts for catalytic nitration of toluene is put forward. It is a clean nitrated technology in vast prospects of industrial application.

Key words: applied chemistry; toluene; catalytic nitration; dinitrogen pentoxide; acidic salt

CLC number: TJ5; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.024

读者·作者·编者

智能化弹药与未来战争研讨会暨 2010 年第 10 次中国科协论坛会议

10 月 22 日~23 日,2010 年第十次中国科协论坛——“智能化弹药与未来战争”在古城西安举行。

本次会议由中国科协主办、中国兵工学会和中国兵器工业集团 203 所承办,会议邀请了李鸿志、王兴治、朵英贤、李钊等 9 位院士及 40 余位业内知名专家学者参会,旨在研讨智能化弹药在未来战争中的地位和作用、智能化弹药的发展现状与趋势、智能化弹药关键技术等重要论题,进而提出我国智能化弹药的发展战略思路与建议。

本次论坛首席科学家——南京理工大学的李鸿志院士作大会报告“智能/灵巧弹药技术发展概述”。李院士结合智能弹药的发展现状和未来发展趋势,综合国内外认识,基本定义了智能弹药的特征——具有自主判断、识别、搜索和探测目标的能力。针对我国智能/灵巧弹药的发展现状,提出未来我国兵器工业急需解决的任务,大力倡导在信息化技术、新型制导技术等领域的技术投入,积极促进我国智能/灵巧弹药的快速发展。

兵器工业集团 203 所的杨绍卿研究员作了“智能化弹药—末敏弹技术”的大会报告,对末敏弹的发展历史、发展现状、技术特征及工作原理等进行了详细介绍,并在应用领域、智能化水平、探测识别新原理、信息化处理以及自适应战斗部等方面提出了未来我国末敏弹技术的研究任务和发展方向。

总装炮兵防空兵装备技术研究所的沈晓军高级工程师作了“对我国智能弹药发展的几点建议”的大会报告。结合国内外现状,提出了我国武器弹药系统急需发展的四大能力,建议有重点的发展智能弹药以及考虑侦察、指挥系统的协同发展,并提出了 18 项智能弹药需突破的关键技术。

此外,中兵导航控制科技集团公司的午新民研究员作了“灵巧/智能弹药技术”报告,介绍了近年来我国在制导炮弹、制导火箭、制导炸弹、巡飞弹等方面开展的研制工作及取得的成果。北京理工大学的李东光教授作了“智能化弹药及其发展思路与建议”的报告,探讨了智能化弹药的概念和内涵,对国内外发展的一维修正弹药、二维修正弹药以及巡飞弹药进行了详细介绍。南京理工大学的陈钱教授作了“光电成像技术发展及其应用”,详细介绍了在复杂背景下自动判断跟踪红外弱小目标的新技术和新算法。

南京理工大学的韩子鹏教授以中国科协和兵工学会组织开展编写的 2010~2011 年兵器科学技术发展报告“弹箭精确化理论与技术”为基础,详细介绍了我国近年来在兵器科学技术方面的发展现状和发展趋势。另外,基于多年来兵器科学的快速发展和显著地位,韩子鹏教授建议兵工学会向中国科协和有关领导机关申请在国标中增设“兵器科学技术”条目。与会者一致认为,此项工作对我国兵器行业提升行业地位和促进高速发展具有极为重要的意义。

会后形成了学术备忘录,进一步理清了智能/灵巧弹药特征、发展趋势、关键技术等方面的认识,提出了我国未来兵器行业的发展愿景。

中国工程物理研究院总体工程研究所 孙传杰
(中国工程物理研究院电子工程研究所 阮朝阳 供稿)
中国工程物理研究院 郭明朝