

# 提高对硝基甲苯生成比例的 工业硝化方法探讨

蔡春 吕春绪

(南京理工大学, 南京 210014)

**摘要** 在实验室硝化中有多种方法可以提高甲苯一段硝化产物中对硝基甲苯(*p*-MNT)的生成比例。研究认为, 硝硫混酸的不同配比与硝化方式对甲苯的一段硝化产物组成有明显的影响, 以浓硫酸为底酸, 在一定条件下滴加硝酸对甲苯进行一段硝化, 可以使产物中的对硝基甲苯的生成比例提高8%, 该方法具有工业应用前景。

**关键词** 对硝基甲苯 甲苯 硝化反应 异构体

## 1 引言

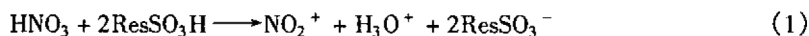
工业上对甲苯进行一段硝化, 主要用于生产有机合成中间体邻硝基甲苯(*o*-MNT)、对硝基甲苯(*p*-MNT)与间硝基甲苯(*m*-MNT)。在现行生产条件下, 硝化产物中 *o*-MNT 占 58%~60%, *p*-MNT 占 36%~37%, *m*-MNT 占 4%~5%。在实际生产中作为有机中间体, *p*-MNT 的用量最大, 一直供不应求; 而 *o*-MNT 由于用途所限, 常常滞销, 这一矛盾也就限制了一硝基甲苯的正常生产。因此, 提高甲苯一段硝化产物中 *p*-MNT 的生成比例是一个重要的研究课题。在这方面研究较多的是美国、日本等, 如用芳磺酸代替硫酸与硝酸组成硝化剂, 在混酸中添加磷酸, 在大孔丝光沸石存在下用硝酸苯甲酰酯硝化<sup>[1]</sup>, 在 Menke 条件下用金属硝酸盐进行硝化等<sup>[2]</sup>。这些方法虽然都可以明显提高产物中 *p*-MNT 的生成比例, 但由于成本高等原因限制了其在工业上的应用。笔者在该方面做了大量的研究工作<sup>[3]</sup>, 探讨了采用不同催化剂对甲苯进行一段硝化的五种方法。其中以浓硫酸为底酸, 在一定的硝硫混酸配比与硝化方式下, 可以使一段硝化产物中的 *p*-MNT 的生成比例提高 8%。该方法具有工业应用前景。

## 2 实验及结果讨论

本实验所用甲苯、硝酸等均为市售分析纯试剂。硫酸浓度为 98%, 硝酸浓度为 95%。

### 2.1 用离子交换树脂代替混酸中的硫酸

用无水强酸性离子交换树脂代替硝硫混酸中的硫酸。



在非质子性介质中,生成的硝酰离子与树脂表面的磺酸基团组成离子对  $\text{ResSO}_3^- \cdot \text{NO}_2^+$ , 从而增大了进攻试剂  $\text{NO}_2^+$  的有效体积。利用这种空间位阻效应,可以使产物中 *p*-MNT 生成比例有明显的提高。向脱水后的树脂与甲苯的混合体系中滴加 95% 硝酸,使硝化反应在 0℃ 以下进行,产物中的异构体分布为 *o*-MNT 42.1%, *p*-MNT 55.9%, *m*-MNT 2.0%。以硝酸计硝基甲苯的收率为 95%<sup>[4]</sup>。

该方法在低温下硝化可以得到较高比例的 *p*-MNT,但由于离子交换树脂的交换容量较小,且树脂的含水量在很大程度上影响产物的组成,因而没有工业应用前景。

## 2.2 Menke 条件下用金属硝酸盐进行硝化

带有结晶水的硝酸盐可以用来对酚类化合物进行硝化,由硝酸盐与醋酐组成的混合物(Menke 条件)则可以有效地对甲苯进行一段硝化。在该条件下进行反应有利于控制反应处于无水状态,提高硝化反应收率。同时由于该体系具有较低的介电常数,因而可以控制反应具有较高的位置选择性。表 1 列出了室温下用硝酸盐硝化甲苯时的一硝基物异构体分布,其中硝酸盐都以溶剂法吸附在硅藻土上,以四氯化碳为溶剂。

表 1 硝酸盐硝化甲苯的产物异构体分布

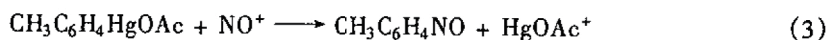
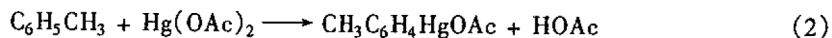
Table 1 Distribution of nitrotoluene isomer nitrated with metallic nitrates (%)

硝酸盐	<i>o</i> -MNT	<i>m</i> -MNT	<i>p</i> -MNT
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	48.2	2.3	49.5
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	52.1	2.6	45.3
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	49.3	2.0	48.7
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50.4	2.5	47.1
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47.6	3.0	49.4
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	51.4	2.8	46.8

该条件下进行硝化,反应较为温和,其缺点是硝酸盐较昂贵,反应时间较长,且对甲苯而言产物收率较低,因而也不适合工业化生产。

## 2.3 汞盐催化下用硝酸硝化

在醋酸汞存在时,在醋酸介质中用浓硝酸硝化甲苯,可以大大提高 *p*-MNT 的生成比例,该催化硝化反应经下列历程:



作为速度控制步骤的(2)处于轨道控制,使得产物中对位异构体的比例明显提高,见表 2。

表2 甲苯汞化与催化硝化产物异构体分布

Table 2 Distribution of nitrotoluene isomer nitrated under mercuration and catalyzation (%)

反应及条件	产物异构体分布		
	<i>o</i> -取代	<i>m</i> -取代	<i>p</i> -取代
汞化 <sup>1)</sup> Hg(OAc) <sub>2</sub> , HOAc, 70℃	32	15	53
硝化 <sup>2)</sup> 90% HNO <sub>3</sub> , HOAc, 70℃	59	3	38
催化硝化 <sup>3)</sup> 90% HNO <sub>3</sub> , Hg(OAc) <sub>2</sub> , HOAc, 80℃	30	14	56

注: 1) 汞化数据摘自参考文献[5]。2) 摩尔比 PhCH<sub>3</sub>:HNO<sub>3</sub>:HOAc = 1:1:7。

3) 摩尔比 PhCH<sub>3</sub>:HNO<sub>3</sub>:Hg(OAc)<sub>2</sub>:HOAc = 1:1:0.2:7。

由表2可以看出,在汞盐催化下进行硝化反应可以使产物中 *m*-MNT 和 *p*-MNT 生成比例明显提高,但由于汞盐毒性较大,与硝硫混酸相比,硝化剂成本也较高,因而也不具备工业应用前景。

#### 2.4 改性的分子筛催化下用硝硫混酸硝化

以40ml 四氯化碳为溶剂,20ml 98% 硫酸为底酸,10ml 甲苯于-2℃在10g 催化剂 Fe-Mg-ZSM-5 存在下用6ml 98% 硝酸与30ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·20% SO<sub>3</sub> 组成混酸进行一段硝化,产物的异构体分布为 *o*-MNT 24.1%, *m*-MNT 2.4%, *p*-MNT 73.5%, 甲苯转化率在95%以上<sup>[6]</sup>。

在该条件下进行反应,产物中 *p*-MNT 的生成比例很高,但为了避免二硝化产物生成,需要用惰性溶剂,这样反应结束后增加了溶剂回收这一工序,再加上催化剂分离、筛分、活化以及低温反应等,也在一定程度上限制了该方法在工业上应用。

#### 2.5 改变硝硫混酸的配比与硝化方式

笔者最近通过实验发现,改变硝硫混酸的配比与硝化方式,同样可以明显提高产物中 *p*-MNT 的生成量。在混酸配比上,主要是提高 DVS 值,而采用浓硫酸为底酸,滴加稀释过的硝酸进行硝化的方式,也有利于提高 *p*-MNT 的生成比例。实验结果见表3。其中甲苯与硝酸以等摩尔投料,以一定量98%的浓硫酸为底酸,与甲苯混合后,滴加23ml 95% 硝酸与不等量的水混合物,控制反应温度在5~10℃。加完硝酸后保温反应时间为0.5h。

表3 硝硫混酸对甲苯一段硝化产物的影响

Table 3 Effect of mixed acid on mononitration products of toluene

硫酸 (ml)	稀释硝酸用水量 (ml)	产物比例/(%)			
		<i>o</i> -MNT	<i>m</i> -MNT	<i>p</i> -MNT	DNT
30	5	48.6	2.2	38.1	0.72
42	10	49.2	2.0	40.7	0.13
50	15	50.3	1.9	41.0	1.26
60	20	53.0	1.9	44.2	0.37
70	25	52.4	2.1	45.0	0.41

注:表中不足100%的部分为没有反应完的甲苯。

在表3中所列的不同反应条件之下,废酸的 DVS 值在3.4左右,可以看出产物中 *p*-

MNT 的生成比例有较明显的提高。适当控制反应条件,可以使产物中二硝化物含量小于 0.5%。增加硫酸用量有利于 *p*-MNT 的提高,但在实际生产中,硫酸用量过大会增加废酸处理量,增加能耗。据文献报道,在 80% 硫酸中用硝酸进行甲苯的一段硝化,产物的异构体分布为 *o*-MNT 60.4%, *m*-MNT 3.6%, *p*-MNT 36.0%<sup>[7]</sup>,因而高浓度的硫酸为底酸有利于 *p*-MNT 生成比例的提高。

### 3 结 论

适当增加硝硫混酸中硫酸的比例,采用以浓硫酸为底酸,用稀硝酸硝化的方式进行甲苯的一段硝化,可以使产物中的 *p*-MNT 的生成比例提高至 45% 以上。与现行硝化工艺对比可以看出,采用该工艺进行生产,设备不需作大的变动,仅需改变硝化方式、冷却介质并适当控制反应条件即可。至于产物的分离、废酸的浓缩则与现行工艺相同,因而具有工业应用前景。

### 参 考 文 献

- 1 Smith K, Fry K, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30(39): 5333
- 2 Cornelis A, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30(44): 5657
- 3 蔡春. 芳香族化合物的控制硝化及机理研究: [博士学位论文]. 南京: 华东工学院, 1992.
- 4 蔡春, 吕春绪. *精细化工*, 1991, (3): 35
- 5 Stock L M, et al. *J. Org. Chem.*, 1979, 44: 3467
- 6 蔡春, 吕春绪. *应用化学*, 1995, 12(4): 40
- 7 孙荣康, 魏运洋. *硝基化合物炸药化学与工艺学*. 北京: 国防工业出版社, 1992.

## INVESTIGATION ON THE NITRATION METHOD FOR INCREASING THE YIELD OF *p*-MNT

Cai Chun Lü Chunxu

(*Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014*)

**ABSTRACT** Many methods can be used to increase *p*-MNT yield in mononitration product of toluene in lab. It is found that the composition of mixed acid and of nitration method have considerable effect on isomer distribution of the product. With concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as substrate, toluene can be nitrated by adding diluted HNO<sub>3</sub> at certain temperature, and the *p*-MNT in the product increased by 8%, which is promising to be used in industry.

**KEYWORDS** isomer, nitration, *p*-MNT, toluene.