

文章编号: 1006-9941(2008)01-0063-03

## 磷酸二氢钾催化下甲苯的选择性硝化

刘丽荣<sup>1,2</sup>, 吕春绪<sup>1</sup>, 张晓波<sup>2</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 淮海工学院化学工程系, 江苏 连云港 222005)

**摘要:** 研究了催化剂磷酸二氢钾对甲苯硝化反应的催化活性, 考察了催化剂用量、硝化反应条件及催化剂的重复使用等因素对反应的影响。结果表明, 在醋酐存在条件下, 以  $\text{CCl}_4$  为溶剂、质量分数为 95% 的硝酸为硝化剂, 温度控制在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  反应 60 min, 0.6 g 磷酸二氢钾催化剂对甲苯硝化表现出了强的区域选择性, 硝化产物邻位和对位异构体的重量比达 0.96, 较硝硫混酸的 1.67 显著降低, 产物收率达到 95.1%。该催化剂可循环使用 5 次, 催化活性变化很小。

**关键词:** 应用化学; 磷酸二氢钾; 催化剂; 甲苯; 区域选择性硝化

**中图分类号:** O643.32; TJ5

**文献标识码:** A

### 1 引言

对硝基甲苯在炸药、医药、染料等领域均占有重要地位。可以用于制备 DSD 酸、对氨基苯甲酸、对甲苯胺、2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯等重要的化工中间体。目前, 工业上广泛使用工艺比较成熟的硝硫混酸技术对甲苯进行硝化。该方法工艺成熟, 但却存在以下问题: 生产过程中会产生大量的废酸和有机酸性废水, 环境污染严重; 甲苯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, 从而造成资源浪费; 反应过程中发生的多硝化、氧化等副反应产生严重安全隐患。因此, 提高甲苯硝化反应的选择性, 不仅要实现工业化, 更要改善硝化反应环境<sup>[1-4]</sup>。国内外报道了许多用于甲苯硝化反应的催化剂, 如天然矿物黏土、沸石、离子交换树脂、复合金属氧化物、全氟磺酸金属盐、离子液体等<sup>[5-8]</sup>, 但这些催化剂存在着成本过高、操作复杂、不易回收、寿命过短或硝化产物收率过低, 硝化产物 o/p 值过高等缺点。

磷酸二氢钾是一种固体无机酸式盐, 具有成本低、对设备无腐蚀、后处理容易、无环境污染、回收容易, 重复使用性能好等优点, 符合工业化应用及环保的基本要求。磷酸二氢钾作为催化剂已成功用于酮、酯等化合物的合成反应<sup>[9-11]</sup>。

本文利用磷酸二氢钾代替硫酸作为甲苯区域选择性硝化反应的催化剂, 研究了催化剂用量、硝化反应条

件以及催化剂的循环使用等因素对硝酸硝化甲苯的选择性的影响, 以期开发出高效固体酸催化剂。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂及仪器

Agilent 6820 气相色谱仪(美国 Agilent Technologies 公司), 采用 HP-INNOWAX 型毛细管色谱柱( $0.5\text{ }\mu\text{m} \times 0.2\text{ mm} \times 30\text{ m}$ ), 氢火焰离子化检测器检测, 使用硝基苯作为内标, 用内标法计算硝化结果。

磷酸二氢钾, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供; 醋酐及硝基苯为分析纯, 其它试剂均为化学纯。

#### 2.2 实验方法

在 100 mL 四口烧瓶中置 15 mL  $\text{CCl}_4$ 、6.0 mL 醋酐、5.0 mL 甲苯和一定量磷酸二氢钾催化剂, 开动电力搅拌, 恒温水浴下滴加质量分数为 95% 的发烟硝酸 5.0 mL, 滴加完毕后, 升温至一定温度, 继续电力搅拌一定时间。反应结束后, 过滤分出有机相, 相继采用质量分数为 5% 的  $\text{NaHCO}_3$  水溶液和水洗涤至中性, 以硝基苯作内标物进行气相色谱分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 催化剂用量对甲苯硝化反应的影响

温度控制在  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应进行 60 min。不同质量的磷酸二氢钾催化剂对甲苯硝化反应的影响结果见表 1。

由表 1 可见, 初期, 随着催化剂用量的增加, 硝化产物收率略有增加, 甲苯硝化产物的 o/p 值基本保持不变, 但当其催化剂用量达到 0.6 g 时, o/p 值达到最小值 0.96, 硝化产物收率达 95.1%。之后, 再继续增加催化活用量, 甲苯硝化产物 o/p 值上升。这说明磷

收稿日期: 2007-08-07; 修回日期: 2007-10-11

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK99071)资助项目

作者简介: 刘丽荣(1973-), 女, 博士, 讲师, 现从事含能材料、药物中间体等精细化学品的制备与应用研究。e-mail: llr999@126.com

酸二氢钾催化剂用量取 0.6 g 为宜。

表 1 催化剂用量对甲苯硝化反应的影响

Table 1 Effects of catalyst dosage on toluene nitration

catalyst dosage/g	nitrotoluene isomer/%			o/p	yield of nitro products/%
	ortho	meta	para		
0.2	49.4	1.8	48.8	1.01	83.5
0.4	48.6	2.1	49.3	0.98	87.6
0.6	48.0	2.2	49.8	0.96	95.1
0.8	49.8	2.2	48.0	1.04	92.9
1.0	51.3	2.4	46.3	1.11	92.4

Note: o/p is ratio of p-isomer to o-isomer.

### 3.2 反应时间对甲苯硝化反应区域选择性的影响

取 0.6 g 磷酸二氢钾催化剂,在与 3.1 节相同条件下改变反应时间,其结果见表 2。

表 2 反应时间对甲苯硝化反应的影响

Table 2 Effects of reaction time on toluene nitration

reaction time /min	nitrotoluene isomer/%			o/p	yield of nitro products/%
	ortho	meta	para		
30	52.6	2.3	45.1	1.17	83.3
45	49.6	1.9	48.5	1.02	93.4
60	48.0	2.2	49.8	0.96	95.1
75	52.4	2.2	45.4	1.15	94.8
90	55.5	2.6	41.9	1.32	94.0

从表 2 可知,反应初期,随着反应时间增加,硝化产物收率提高,说明时间对收率有一定影响;同时,随着反应时间增加,硝化产物的 o/p 值却不断下降,但反应时间超过 60 min 后,o/p 值开始增大,硝化产物收率也略有降低,考虑到成本问题,选择 60 min 为最佳反应时间,此时,硝基甲苯 o/p 值为 0.96,硝化产物收率为 95.1%。

### 3.3 反应温度对甲苯硝化反应区域选择性的影响

取 0.6 g 磷酸二氢钾催化剂,在与 3.1 节相同条件下改变反应温度,结果列于表 3。

表 3 反应温度对甲苯硝化反应的影响

Table 3 Effects of reaction temperature on toluene nitration

reaction temperature/°C	nitrotoluene isomer/%			o/p	yield of nitro products/%
	ortho	meta	para		
20	55.0	2.6	42.4	1.29	72.9
30	50.7	2.4	46.9	1.08	88.6
40	48.0	2.2	49.8	0.96	95.1
50	50.5	2.0	47.5	1.06	94.7
60	52.8	2.3	44.9	1.18	93.8

由表 3 可见,反应温度对催化剂的甲苯硝化反应的区域选择性有一定的影响。初期,升高温度,有利于

对硝基甲苯的生成,使得硝化产物的 o/p 值逐渐降低。当反应温度达到 55 °C 时,硝化产物 o/p 值达到最小值 0.96,硝化产物收率达到最大值 95.1%。此后再继续升高温度,o/p 值有所上升,收率有所下降。这是由于温度过高会导致对硝基甲苯异构化,生成二硝基产物的缘故<sup>[12]</sup>。硝化结果显示出较好的区域选择性。

### 3.4 乙酸酐对硝化反应的影响

取 0.6 g 磷酸二氢钾催化剂,在与 3.1 节相同条件下不加醋酐,所得结果列于表 4。

表 4 醋酐对甲苯硝化反应的影响

Table 4 Effects of acetic anhydride on toluene nitration

acetic anhydride	nitrotoluene isomer/%			o/p	yield of nitro products/%
	ortho	meta	para		
acetic anhydride	48.0	2.2	49.8	0.96	95.1
-	54.9	4.4	40.1	1.36	81.6

由表 4 可见,醋酐的存在对硝化反应区域选择性有较大影响。有醋酐存在条件下,硝化产物的产率比无醋酐存在时的产率有较大幅度提高,并且硝化产物的邻对比要比无醋酐存在时的邻对比要低很多。在无醋酐存在条件下,硝酰阳离子是芳烃在硝酸中硝化时的活化硝化剂,同时硝酸又是强氧化剂,易使反应体系发生副反应。醋酐的作用在于此硝化体系中生成的活化硝化剂是乙酰硝酸酯、质子化的乙酰硝酸酯、五氧化二氮和硝酰阳离子,此体系能满足硝化能力的要求,又能使反应比较平缓的进行,副反应较少;此外醋酐还有脱水作用,它可以使反应体系在反应后放出醋酸而不放出水,即醋酐的存在可以造成低水或非水反应环境<sup>[13]</sup>。

### 3.5 催化剂的再生

取 0.6 g 磷酸二氢钾催化剂(回收循环使用),在与 3.1 节相同条件下进行反应时间,结果列于表 5。

表 5 催化剂的重复使用对甲苯硝化反应的影响

Table 5 Effects of recovered catalyst on toluene nitration

catalyst	nitrotoluene isomer/%			o/p	yield of nitro products/%
	ortho	meta	para		
1st use	48.0	2.2	49.8	0.96	95.1
2nd use	47.5	2.0	50.5	0.94	94.8
3rd use	48.2	2.6	49.2	0.98	93.6
4th use	47.9	2.7	49.4	0.97	95.2
5th use	47.6	1.8	50.6	0.94	93.7

由表 5 可见,催化剂连续使用 5 次,催化剂还能保持相当高的活性,甲苯硝化产物的 o/p 值和硝化产物收率均波动较小。这说明磷酸二氢钾催化剂具有很好的重复使用性能,可回收循环利用。

## 4 结 论

磷酸二氢钾催化剂应用于甲苯的选择性硝酸硝化,取得了令人满意的结果。0.6 g 磷酸二氢钾催化剂,在温度为 40 °C 时,反应进行 60 min,甲苯硝化产物 o/p 值达 0.96,产物收率达 95.1%。并且该催化剂容易制备和分离,便于再生循环使用,利于环保。

### 参考文献:

- [1] Kogelbauer A, Vassena D, Prins R, et al. Solid acids as substitutes for sulfuric acid in liquid phase nitration of toluene to nitrotoluene and dinitrotoluene [J]. *Catal Today*, 2000, 55: 151 - 160.
- [2] Wincenty S, Monika M. Nitration of toluene with 65% nitric acid over MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> as catalyst [J]. *Przem Chem*, 2002, 81(8): 519 - 521.
- [3] Peng X, Suzuki H. Nitration of moderately deactivated arenes with nitrogen dioxide and molecular oxygen under neutral conditions [J]. *Org Biomol Chem*, 2003(1): 2326 - 2335.
- [4] Qiao Kun, Yokoyama Chiaki. Nitration of aromatic compounds with nitric acid catalyzed by ionic liquid [J]. *Chem Lett*, 2004, 33(7): 808 - 809.
- [5] 刘丽荣, 吕春绪, 李霞. 甲苯区域选择性硝化的研究进展 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(1): 32 - 35.  
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, LI Xia. Progress on regioselective nitration of toluene [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 32 - 35.
- [6] 袁余斌, 裴进水, 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 [(perfluoroalkyl)-sulfonyl] imides [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, 25(4): 394 - 398.
- [7] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(1): 52 - 54.  
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluoruous biphasic system (I) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 52 - 54.
- [8] 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.
- [9] 房芳, 蒋虹, 李团结, 等. 磷酸二氢钾催化下合成 3,4-二氢嘧啶-2(1H)-酮 [J]. *徐州师范大学学报(自然科学版)*, 2003, 21(2): 75 - 78.  
FANG Fang, JIANG Hong, LI Tuan-jie, et al. One-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one using KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> as a catalyst [J]. *J of Xuzhou Normal Uni (Natural Sciences)*, 2003, 21(2): 75 - 78.
- [10] 李常风. 磷酸二氢钾催化合成乙酸异戊酯的研究 [J]. *山西师范大学学报(自然科学版)*, 2003, 21(2): 75 - 78.  
LI Chang-feng. Synthesis of iso-amyl acetate catalyzed by potassium dihydrogen phosphate [J]. *Journal of Shanxi Teachers University Natural Science Edition*, 2003, 21(2): 75 - 78.
- [11] 张付利, 杨诗敬, 汤昆, 等. 磷酸二氢钾催化合成 DA-6 [J]. *河南化工*, 2005, 22(11): 20 - 21.  
ZHANG Fu-li, YANG Shi-jing, TANG Kun, et al. Synthesis of DA-6 with potassium dihydrogen phosphate as catalyst [J]. *Henan Chemical Industry*, 2005, 22(11): 20 - 21.
- [12] 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]. 南京: 南京理工大学, 2002.  
CHENG Guang-bin. Study on regioselective nitration of aromatic compounds on solid acid catalysts [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2002.
- [13] 吕春绪. 硝化理论 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1993.  
Lü Chun-xu. Theory of Nitration [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1993.

## Selective Nitration of Toluene in Presence of Potassium Dihydrogen Phosphate

LIU Li-rong<sup>1,2</sup>, Lü Chun-xu<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-bo<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Njing University of Science and Technology, Njing 210094, China;

2. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

**Abstract:** The catalytic activities of potassium dihydrogen phosphate for nitrations of toluene were studied. Effects of catalyst dosage, reaction condition and recovered catalyst on the regioselectivities of toluene were investigated. The result shows high regioselectivity when 0.6 g potassium dihydrogen phosphate catalyst is used with 95% nitric acid as nitrating reagent in the presence of acetic anhydride, in 60 min at 55 °C. The ortho-paro isomer ratio is 0.96, lower than 1.67 with sulfonitric acid as catalyst. The yield of product is 95.1%. The catalyst is reutilized up to five times with little change in activity.

**Key Words:** applied chemistry; potassium dihydrogen phosphate; catalyst; toluene; regioselective nitration