

文章编号:1006-9941(2009)01-0014-05

二氧化氮法制备 2,4-二硝基甲苯

史鸿鑫, 高立定, 武宏科, 刘秋平

(浙江工业大学化材学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要:采用高压釜研究了 NO_2/O_2 体系对甲苯的二硝化反应。考察了反应条件对甲苯转化率、二硝基甲苯(DNT)收率及其异构体分布的影响。结果表明 H β 分子筛有良好的催化活性和区域选择性。在较佳工艺条件: NO_2 与甲苯的摩尔比 3.5 : 1, 在催化剂 H β - $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 作用下, O_2 压力 1.0 MPa, 40 $^\circ\text{C}$, 反应 10 h, 甲苯转化率 99.3%, DNT 收率 89.4%, 异构体 2,4-DNT 与 2,6-DNT 之比 33。催化剂回收方便, 重复使用四次不失活。

关键词:有机化学; 分子筛; 二氧化氮; 甲苯; 硝化反应; 2,4-二硝基甲苯

中图分类号:TJ55; O625.61; TQ246.1

文献标识码:A

1 引 言

二硝基甲苯(DNT)是一种重要的有机中间体,主要有 2,4-二硝基甲苯与 2,6-二硝基甲苯两种异构体。2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)是重要的有机化工原料,广泛用于染料中间体的合成,也可直接用于火炸药和发射药。它可以由直接以对硝基甲苯为原料在硫酸的作用下与硝酸反应(混酸法)制得;也可以甲苯为原料经硝化合成混合二硝基甲苯,再经结晶、分离制得^[1]。

传统的混酸法产物选择性差,产生的废酸量大,对设备的腐蚀严重,越来越不被人们所接受。进入 20 世纪 90 年代后,开发出了许多新的绿色的硝化方法,其中最引人注目的为离子液体、固体酸催化、以氮的氧化物代替硝酸作为硝化剂等一系列新型绿色硝化方法。吕春绪等^[2]以 1-甲基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐功能化室温离子液体作催化剂,质量分数 68% 硝酸为硝化剂,实现甲苯绿色硝化反应。Coon 等人^[3]研究了用全氟甲基磺酸与硝酸作为硝化试剂对甲苯的二硝化反应,结果表明当全氟甲基磺酸与硝酸的摩尔比为 2,温度在 -110 $^\circ\text{C}$ ~ 30 $^\circ\text{C}$ 范围内,二硝化收率均 > 98%, 2,4-DNT 与 2,6-DNT 的比值稳定在 5 左右。Crampton 等^[4]研究了全氟甲基环己烷为溶剂,以混酸为硝化试剂对甲苯二硝化反应,结果表明在混酸中该反应活泼,产物中 2,4-DNT 与 2,6-DNT 的比值约为 4; 施敏等^[5]将 $\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})_3[\text{Sc}(\text{OP}_f)_3]$ 用于硝酸对甲苯硝化

反应的催化剂,反应不需要溶剂参与,催化剂只需要简单的相分离和蒸发除水即可回收,但是该方法的收率较低,成本高,限制了其工业化。蔡春等^[6]分别以全氟甲苯和全氟甲基环己烷为溶剂,以 95% 的硝酸为硝化试剂, $\text{Yb}(\text{OP}_f)_3\text{-P}_f\text{OH}$ 作催化剂对甲苯进行二硝化反应,结果表明该反应体系活泼,4 h 即可达到反应终点,其中 2,4-DNT 与 2,6-DNT 的比值约为 5.3。但是催化剂不易得到,全氟溶剂价格昂贵。笔者^[7]考察了介孔型分子筛 MCM-41 催化硝酸对苯的硝化反应,发现 MCM-41(T) 稳定性好,重复使用 8 次后催化活性变化不大。氟两相体系作为绿色溶剂用于甲苯的硝化,具有溶剂分离方便的特点^[8-9]。前述方法中硝化剂都为传统的硝酸。氮的氧化物是近年来开发的新型硝化试剂。 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。蔡春等^[10]研究了 N_2O_5 在惰性溶剂中对甲苯进行的单硝化反应,结果表明在室温下反应 2 h 甲苯可完全反应生成一硝基甲苯,同时表明 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 等 Lewis 酸对该反应具有很好的催化效果,但产物无明显的对位选择性。Crampton^[4]以 N_2O_5 为硝化试剂对甲苯二硝化反应,甲苯和 N_2O_5 的摩尔比为 1 : 5, 2,4-DNT 与 2,6-DNT 的比值约为 9, 并且发现该体系在 0 $^\circ\text{C}$ 时比 20 $^\circ\text{C}$ 活泼。但是 N_2O_5 在溶剂全氟甲基环己烷中的溶解度很小,限制了其工业化应用。同时五氧化二氮的大规模生产还有难度,使该方法不能推广。日本铃木教授^[11]开发的以 NO_2/O_3 为硝化剂的 Kyodai 法,对苯、氯苯、甲苯等中等活性的芳香族化合物具有很好的硝化效果。彭新华^[12]用 Kyodai 法研究了甲苯的二硝化反应,表明在该反应体系中,二硝化具有很好的选择性,2,4-DNT 与 2,6-DNT 的比值可达 28。但目前工业

收稿日期:2008-07-14; 修回日期:2008-08-25

基金项目:浙江省自然科学基金; 浙江省应用化学重中之重学科开放基金(2006-10)

作者简介:史鸿鑫(1955 -),男,教授,博士,主要从事精细化工研究。
e-mail: shihxin@zjut.edu.cn

上生产 O_3 的方法主要为高压电弧法, 成本高, 限制了 Kyodai 法的工业化应用。Smith 等^[13] 用沸石作为催化剂进行 NO_2/O_2 体系硝化, 明显改善了对位选择性, 如卤代苯, 对位产物可达 77% 以上, 但是反应速率仍然不理想。目前, 还没有 NO_2/O_2 体系对甲苯二硝化反应的报道。本研究以廉价易得的工业 O_2 替代价格高昂的 O_3 , 以 NO_2/O_2 为硝化剂, 以 β 沸石为催化剂, 考察工艺条件对二硝基甲苯的收率和异构体分布的影响。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

甲苯, 甲基磺酸, 分析纯; NO_2 (体积分数 99.99%, 南京特种气体有限公司); O_2 (体积分数 99.9%, 杭州化工厂); $Na\beta$ (硅铝比 25, 温州华华集团)。Waters 515 液相色谱仪 (Hypersil 300 Å 填料高效液相色谱柱, 4.6 mm × 200 mm); ANANCE III 核磁共振仪 (500M, Bruker 公司), B-545 熔点仪 (BÜCHI 公司); DCW-3510 低温恒温槽 (中国); RET BASIC 加热型磁力搅拌器 (德国 IKA 公司)。

2.2 $H\beta$ 的制备

将一定量的 $Na\beta$ 放入三口烧瓶中, 加入 10% HNO_3 溶液, 搅拌升温至 120 °C, 回流 2 h, 过滤。将滤饼在 110 °C 干燥 5 ~ 6 h, 得到 $H\beta$ 催化剂。

2.3 甲苯的硝化

在 100 mL 高压反应釜中加入一定量 β 沸石和/或甲基磺酸、甲苯和 NO_2 , 在一定温度下通入 O_2 , 搅拌, 保温反应一定时间后, 停止搅拌, 冷却至室温。用空气吹扫反应釜内的残余气体, 废气用碱水吸收。开釜, 出料后加入 20 mL 10% $NaOH$ 水溶液, 混合液倒入冰水中, 得到淡黄色固体。过滤, 水洗, 干燥, 以乙醇重结晶^[14], 得 2,4-DNT 淡黄色针状晶体。

2.4 产物分析方法和表征

液相色谱分析条件: 以纯乙腈为流动相, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 最大吸收波长 254 nm。转化率、收率、2,4-DNT 和 2,6-DNT 的比例直接由计算峰面积而得。2,4-DNT 的熔点 70.8 ~ 71.2 °C (文献值 70 ~ 71 °C^[15]); $^1\text{H NMR}$ ($CDCl_3$, δ): 8.84 (s, 1H, Ar-H), 8.36 (d, 1H, Ar-H), 7.59 (d, 1H, Ar-H), 2.74 (s, 3H, CH_3)。

3 结果和讨论

3.1 催化剂的选择

甲基磺酸、 $Na\beta$ 和 $H\beta$ 都有一定的催化作用 (表 1), 甲基磺酸的催化活性较低, 转化率和收率分别为 50.3% 和 43.3%, 产物异构体 2,4-DNT 和 2,6-DNT 之比 (K) 为 2。 $Na\beta$ 作催化剂, 反应转化率与甲基磺酸的相近, 但收率下降, K 却大幅度上升到 32。 $H\beta$ 作催化剂, 甲苯转化率和二硝基甲苯收率都有明显增加。 $H\beta$ -甲基磺酸的催化活性最高, 甲苯转化率 99.5%, 产品收率 88.2%。 β 分子筛对甲苯硝化有明显的择形选择性, 绝大部分产物异构体为 2,4-DNT, K 高达 32。这可能由于反应在 β 分子筛孔道内极性点进行^[16], 孔道直径大小对有机分子有一定的约束。2,6-DNT 的两个硝基处于甲基的两个邻位, 所形成的分子截面半径较大, 进出分子筛孔道的阻力大。2,4-DNT 的一个硝基位于甲基的对位, 所形成的分子截面半径较小, 逸出分子筛孔道的难度小, 从而起到了择形催化的作用。而甲基磺酸类似于传统的混酸硝化中的硫酸催化剂, 对产物异构体的选择性不明显。 $H\beta$ -甲基磺酸大幅度提高催化活性, 可能与 Brønsted 酸、甲基磺酸与固体酸 $H\beta$ 之间存在某种协同效益有关。

表 1 不同催化剂对反应的影响

Table 1 Effects of catalysts on nitration of toluene

catalyst	weight of catalyst/g	conversion/%	yield/%	K
CH_3SO_3H	0.6	50.3	43.3	2
$Na\beta$	0.6	51.0	35.6	32
$H\beta$	0.6	64.3	50.1	32
$H\beta$ - CH_3SO_3H	0.6 + 0.1	>99.5	88.2	33

Note: $n_{NO_2} : n_{toluene} = 4 : 1$, $p_{O_2} 1.2 \text{ MPa}$, 45 °C, 10 h.

3.2 反应时间对甲苯硝化反应的影响

反应时间对甲苯硝化反应有较大影响 (见图 1), 在反应初期, 甲苯转化率和 DNT 收率均随着时间的增加呈直线迅速增长, 当反应 10 h, 转化率和收率分别达到 99.8% 和 88.2%, 继续增加反应时间, 转化率已没有上升空间, 而收率有少量下降。硝化反应后期, 二硝基化合物的浓度达到很高的水平, DNT 硝化生成三硝基苯 (TNT) 的几率升高, 存在着二硝化和三硝化反应的竞争。随着反应时间的进一步延长, DNT 的生成和 DNT 转化为 TNT 或其它副反应物的速度可能相当, 使得反应时间超过 10 h 之后, DNT 的收率变化不大。

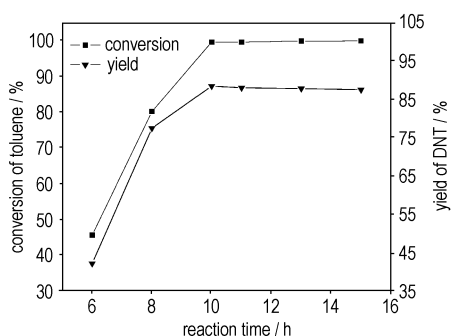


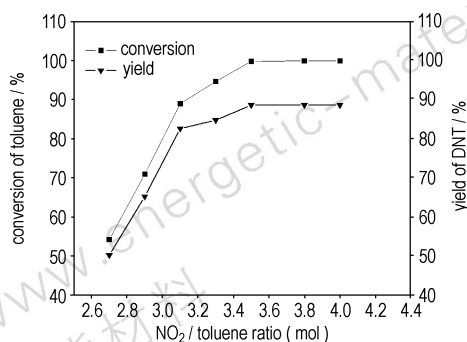
图1 反应时间对甲苯硝化反应的影响

Fig. 1 Effects of reaction time on nitration of toluene

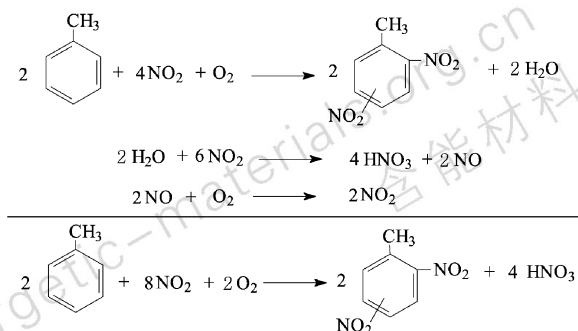
($n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 4 : 1, 0.7 \text{ g H}\beta\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}, p_{\text{O}_2} 1.2 \text{ MPa}, 45^\circ\text{C}$)

3.3 原料配比对甲苯硝化反应的影响

NO_2 和甲苯的摩尔比对甲苯硝化反应也有影响 (见图 2)。当 NO_2 与甲苯的摩尔比较小 ($2.7 \sim 3.5$) 时, 反应不完全, 但甲苯转化率和收率均呈直线增加, 可见增加 NO_2 与甲苯的摩尔比有利于反应的进行。当 NO_2 与甲苯的摩尔比大于 3.5 时, 甲苯完全转化, DNT 收率稳定在 88.5% 左右, 继续增加摩尔比, 对反应已无积极作用。这可以从甲苯硝化反应方程式得到解释: 2 mol 甲苯需要 4 mol NO_2 进行反应, 同时生成 2 mol 水。这 2 mol 水又需要 6 mol NO_2 反应, 生成 4 mol 硝酸和 2 mol NO , 它又被体系中的 O_2 氧化为 NO_2 。所以 1 mol 甲苯需要 4 mol NO_2 , 即 $n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 4 : 1$, 得到 1 mol DNT 和 2 mol 硝酸。由于反应生成的硝酸也是活泼的硝化试剂, 参与硝化反应, 所以 $n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 3.5 : 1$ 时, 甲苯就完全转化, DNT 收率达到最高。但继续增加 NO_2 用量会带来成本和环保方面的问题。

图2 原料 NO_2 与甲苯配比对甲苯硝化反应的影响Fig. 2 Effects of molar ratio of NO_2 to toluene on nitration of toluene

($0.7 \text{ g H}\beta\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}, p_{\text{O}_2} 1.2 \text{ MPa}, 45^\circ\text{C}, 10 \text{ h}$)



3.4 反应温度对甲苯硝化反应的影响

温度对转化率和收率的影响如图 3 所示。从图 3 可发现, 温度从 20°C 上升到 40°C , 转化率从 50.4% 快速上升到接近 100% , DNT 收率也从 45.3% 上升到 89.3% 。继续升高温度, 甲苯能完全转化, 但是产物的收率却有所下降。可能温度过高, 伴有氧化等副反应, 有少量副产物生成 (未作鉴定), 从而使得产物的收率下降。因此, 该反应的温度不宜过高, 一般控制在 40°C 左右。

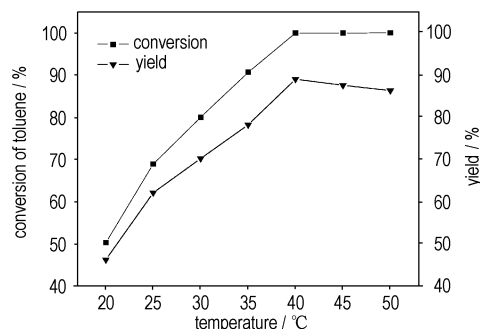


图3 反应温度对甲苯硝化的影响

Fig. 3 Effects of reaction temperature on nitration of toluene

($n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 3.5 : 1, 0.7 \text{ g H}\beta\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}, p_{\text{O}_2} 1.2 \text{ MPa}, 10 \text{ h}$)

3.5 反应压力对甲苯硝化反应的影响

反应体系的压力对甲苯转化率和 DNT 收率的影响如图 4 所示。压力从 0.4 MPa 上升到 1.0 MPa 的过程中, 甲苯转化率从 40.3% 上升至接近 100% , DNT 产率也从 35.3% 上升到 88.6% 。继续增大压力, 转化率和收率几乎不变。其原因在于增大氧气压力可以增大氧气在反应体系中的溶解度, 同时增大压力可以减少液体 NO_2 的气化, 这两方面的因素都有利于反应的进行。

3.6 催化剂回收循环试验

过滤回收的固体酸 $\text{H}\beta$ 沸石经干燥后直接用于下一次甲苯硝化反应, 结果列于表 2。由表 2 可见, $\text{H}\beta$ 沸石催化剂的稳定性好, 经回收、直接干燥后重复使用四次, 仍然保持很高的催化活性, 甲苯转化率和 DNT

收率变化不大。连续第五次使用时,催化活性才有一定下降,甲苯转化率降低 9.7%,DNT 收率降低 6.1%。说明固体酸 H β 沸石具有很好的重复使用性能,可以回收循环利用 4 次。

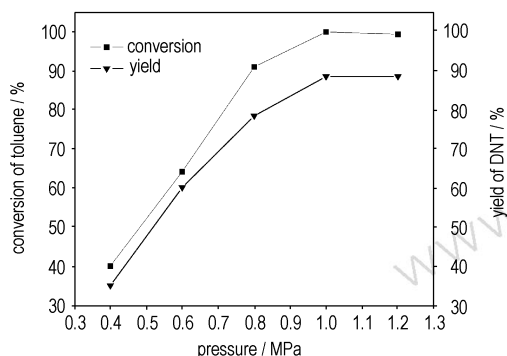


图 4 反应压力对甲苯硝化反应的影响

Fig. 4 Effects of reaction pressure on nitration of toluene ($n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 3.5 : 1, 0.7 \text{ g H}\beta\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}, 40 \text{ }^\circ\text{C}, 10 \text{ h}$)

表 2 催化剂重复使用对甲苯硝化反应的影响

Table 2 Effects of recovered catalyst on toluene nitration

used times of H β	conversion/%	yield/%	K
1	99.2	90.3	33
2	98.4	90.1	32
3	97.6	89.6	33
4	95.4	88.5	32
5	89.5	84.2	33

Note: $n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 3.5 : 1$, H β (0.6 g)-CH $_3$ SO $_3$ H(0.1 g), p_{O_2} 1.0 MPa, 40 $^\circ\text{C}$, 10 h.

3.7 较佳工艺条件的重复试验

根据上述结果,得到了如下较佳工艺条件: $n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 3.5 : 1$, 复合催化剂 H β (0.6 g)-CH $_3$ SO $_3$ H (0.1 g), O $_2$ 压力 1.0 MPa, 40 $^\circ\text{C}$ 反应 10 h。在这较佳工艺条件下重复试验结果列于表 3。由表 3 可见,四次重复甲苯平均转化率 99.3%, DNT 平均收率 89.4%, 2,4-DNT 与 2,6-DNT 之比 K 约为 33, 结果重现性好。

表 3 较佳工艺条件下的甲苯硝化反应重复性试验

Table 3 Repeatability test of toluene nitration in optimum condition

No.	conversion/%	yield/%	K
1	99.2	89.0	33
2	99.4	88.2	32
3	99.4	90.2	33
4	99.3	90.1	33

各种硝化试剂对甲苯二硝化反应的比较见表 4, 甲苯的转化率都大于 99%。纯 HNO $_3$ 对甲苯硝化反应时, HNO $_3$ 必须大大过量, 硝酸与甲苯的摩尔比 8 : 1 时, 才能主要得到 DNT, 硝化剂的用量是 NO $_2$ /O $_2$ 法的 2.3 倍, 而且 2,4-DNT 与 2,6-DNT 之比 K 仅为 4, 择形选择性较差^[4]。混酸法 (H $_2$ SO $_4$ 与 HNO $_3$ 的重量比为 90.6 : 6.3) 的 DNT 收率 99%, K 7.3^[3], 说明甲苯二硝化的择形选择性明显差于 NO $_2$ /O $_2$ 法, 而且反应产生废硫酸, 造成三废污染。采用 N $_2$ O $_5$ 为硝化剂时, N $_2$ O $_5$ 与甲苯的摩尔比为 5, 25 $^\circ\text{C}$ 反应 12 h, 甲苯能转化为 DNT, K 值为 9^[4], 也远低于 NO $_2$ /O $_2$ 法的 33。NO $_2$ /O $_3$ 对甲苯硝化时, NO $_2$ 与甲苯的摩尔比为 6.7, DNT 的收率最高约 97%, K 值最高达到 30^[12], 与 NO $_2$ /O $_2$ 法相当。就 NO $_2$ /O $_2$ 法而言, 除了收率稍低之外, 硝化剂的用量最低, K 值最高, 达到 33。与硝酸法和混酸法相比, 最大的优势在于反应的原子经济性高, 三废量少, 2,4-DNT 择形选择性高, 符合节能减排的发展战略。与 NO $_2$ /O $_3$ 和 N $_2$ O $_5$ 法相比, NO $_2$ /O $_2$ 法不存在 O $_3$ 和 N $_2$ O $_5$ 无法大规模生产的困难问题。因此 NO $_2$ /O $_2$ 法具有较强的竞争优势。

表 4 各种硝化方法的比较

Table 4 Comparison of methods of dinitration for toluene

nitration agent	ratio of nitration agent to toluene	conversion / %	yield / %	K	reference
HNO $_3$	8 : 1	~ 100	~ 97.0	4	[4]
H $_2$ SO $_4$ -HNO $_3$	4 : 1	~ 100	99.0	7.3	[3]
N $_2$ O $_5$	5 : 1	~ 100	~ 100	9	[4]
NO $_2$ /O $_3$	6.7 : 1	99.5	97.1	30	[11]
NO $_2$ /O $_2$	3.5 : 1	99.3	89.4	33	

4 结论

NO $_2$ /O $_2$ 体系是甲苯硝化反应的良好硝化剂, 在优化工艺条件: $n_{\text{NO}_2} : n_{\text{toluene}} = 3.5 : 1$, H β (0.6 g)-CH $_3$ SO $_3$ H (0.1 g), p_{O_2} 压力 1.0 MPa, 40 $^\circ\text{C}$ 反应 10 h, 甲苯转化率 99.3%, 二硝基甲苯收率 89.4%, 产物异构体 2,4-DNT 与 2,6-DNT 之比为 33。催化剂 H β 具有良好的择形催化效果, 稳定性好, 经回收、干燥后直接重复使用四次, 催化效果几乎不变。

参考文献:

- [1] 陈其清, 蒲祖伦. 2,4-二硝基甲苯的气相色谱分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2003, 10: 25-26.
CHEN Qi-qing, PU Zu-lun. Analyze 2,4-dinitrotoluene by gas chromatogram[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2003, 10: 25-26.

- [2] 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.
- [3] Coon C L, Blucher W G, Hill M E. Aromatic nitration with nitric acid and trifluoromethanesulfonic acid[J]. *J Org Chem*, 1973, 38(16): 4243-4248.
- [4] Crampton M R, Cropper E L L, Gibbons M, et al. The nitration of arenes in perfluorocarbon solvents[J]. *Green Chemistry*, 2002(4): 275-278.
- [5] SHI M, CUI S C. Perfluorinated rare earth metals catalyzed nitration of aromatic compounds[J]. *J Fluorine Chem*, 2002, 113(2): 207-209.
- [6] YI W B, CHUN C. Highly efficient dinitration of aromatic compounds in fluorous media using ytterbium perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanesulfonic acid as catalysts[J]. *Synthetic Communications*, 2006, 36(20): 2957-2961.
- [7] 史鸿鑫,陈华,项斌,等. 分子筛催化芳烃硝化反应性能研究[J]. 工业催化,2003,11(4): 33-34.
SHI Hong-xin, CHEN Hua, XIANG Bin, et al. Investigation on zeolite-catalyzed aromatics nitration[J]. *Industrial Catalysis*, 2003, 11(4): 33-34.
- [8] 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 fluorous biphasic system(II)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 29-31.
- [9] 李瑞军,史鸿鑫,朱建萍,等. 氟两相体系与甲苯硝化反应[J]. 含能材料,2008,15(3): 337-340.
LI Rui-jun, SHI Hong-xin, ZHU Jian-ping, et al. Fluorous biphasic system and nitration of toluene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 15(3): 337-340.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] PENG Xin-hua, Suzuki H. Regioselective double kyodai nitration of toluene and chlorobenzene over zeolites. high preference for the 2,4-dinitro isomer at the second nitration stage[J]. *Organic Letters*, 2001,3(22): 3431-3434.
- [13] Smith K, Almeer S, Black S J. Para-selective nitration of halogenobenzenes using a nitrogen dioxide-oxygen-zeolite system[J]. *Chem Commun*, 2000(17): 1571-1572.
- [14] 石白茹,郭燕文,张军良,等. 从工业二硝基甲苯中分离2,6-二硝基甲苯的研究[J]. 含能材料,2002,124(10): 171-173.
SHI Bai-ru, GUO Yan-wen, ZHANG Jun-liang, et al. Separation of pure 2,6-dinitrotoluene from industrial products[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 124(10): 171-173.
- [15] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社,1998.
XU Ke-xun. Raw Material and Intermediate for Fine Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [16] Landau M V, Kogan S B, Tavora D, et al. Selectivity in heterogeneous catalytic processes[J]. *Catalysis Today*, 1997, 36(2): 497-510.

Preparation of 2,4-Dinitrotoluene with NO₂

SHI Hong-xin, GAO Li-ding, WU Hong-ke, LIU Qiu-ping

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis-Technology,

College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Dinitration of toluene by NO₂/O₂ in autoclave was studied. Effects of reaction conditions on the conversion of toluene, the yield of dinitrotoluene (DNT) and the ratio of 2,4-DNT to 2,6-DNT were investigated. The results show that H β presents good catalytic activity and regioselectivity in dinitration of toluene. The optimized temperature, pressure, time (for toluene dinitration) were 40 °C, 1.0 MPa, 10 h respectively, and the molar ratio of NO₂ to toluene was 3.5 in the presence of H β -CH₃SO₃H. Thus the conversion of toluene is 99.3%, the yield of DNT is 89.4% and the ratio of 2,4-DNT to 2,6-DNT is 33. H β is recovered by simple phase separation and has almost same catalytic activity after being reused for 4 times.

Key words: organic chemistry; zeolite; NO₂; toluene; nitration; 2,4-dinitrotoluene