

文章编号: 1006-9941(2009)06-0717-05

新型酸性离子液体催化下甲苯的选择性硝化

刘丽荣¹, 职慧珍², 罗 军², 吕春绪²

(1. 淮海工学院化学工程学院, 江苏 连云港 222005;

2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 用 $\text{HNIL} \cdot \text{NO}_3^-$ 和 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 新型酸性离子液体为 Lewis 酸催化剂, 考察了催化剂种类、用量、硝化反应时间、温度、醋酐等因素对甲苯选择性硝化反应的影响, 并研究了催化剂的循环使用效果。结果表明, 醋酐存在条件下, 以 CCl_4 为溶剂, 95% 发烟硝酸为硝化剂, 温度控制在 $55\text{ }^\circ\text{C}$, 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硝化表现出较强的区域选择性, 产物收率达到 99.4%, 硝化产物邻位和对位异构体的重量比达 1.12, 较硝硫混酸的 1.67 显著降低。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; 新型酸性离子液体; 催化; 甲苯; 选择性硝化

中图分类号: TJ55; O643.32

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.018

1 引 言

对硝基甲苯是一种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, 普遍采用硝硫混酸硝化技术生产对硝基甲苯, 硝化产物邻位和对位异构体的重量比 (*o/p* 值) 约为 1.67, 几乎没有选择性, 设备腐蚀和环境污染严重, 无法满足可持续发展的要求。因此, 寻找其它催化剂取代浓硫酸, 建立新的硝化反应体系, 以降低硝化产物 *o/p* 值, 提高反应选择性, 改善硝化反应环境, 已成为硝化领域的研究热点^[1-2]。20 世纪 90 年代中期以来, 在世界范围内掀起了研究离子液体的热潮。人们发现, 离子液体给化学研究开辟了一个全新的领域, 它不仅在电化学、有机合成、生物化学、催化、分离等方面具有独特的作用, 而且伴随着绿色化学概念的提出, 离子液体有望给面临全球环境安全问题的现代工业带来突破性的进展^[3-6]。到目前为止多种类型的均相和多相催化反应过程已在离子液体中得到应用, 但应用于硝化反应的文献报道并不常见^[7-14]。为此, 本研究制备了 $\text{HNIL} \cdot \text{NO}_3^-$ 和 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 两种新型酸性离子液体, 并对其进行了表征, 用其作为催化剂, 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条件对甲

苯硝化反应选择性的影响。

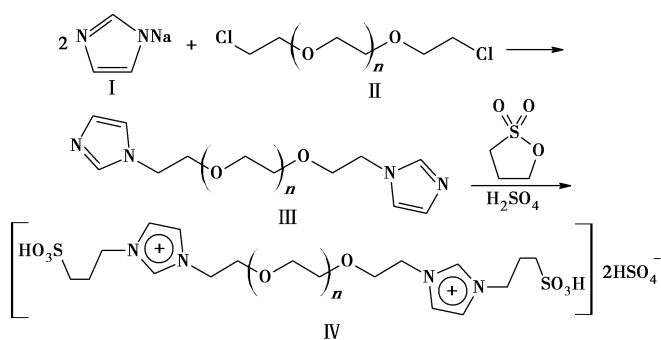
2 实验部分

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 ($15\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$), 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。红外光谱由 NICOLET Impact 410 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); ^1H NMR 在 Bruker AVANCE 300 (500 MHz) 上测定, 以 D_2O (CDCl_3) 作溶剂, TMS 为内标; ^{13}C NMR 在 Bruker AVANCE 300 (125 MHz) 上测定, 以 D_2O (CDCl_3) 作溶剂, TMS 为内标; 质谱由 FININIGAN Trace Ultra-Trace DSQ GC/MS 检测新型酸性离子液体催化剂, 自制。

2.2 新型酸性离子液体催化剂的制备及表征

反应方程式见 Scheme 1。



Scheme 1

收稿日期: 2009-04-20; 修回日期: 2009-07-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 课题 (61374) 资助项目

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: ll999@126.com

通讯联系人: 吕春绪, e-mail: lucx@mail.njust.edu.cn

将 PEG-200 50 g (0.25 mol), 吡啶 50 mL (0.625 mol), 甲苯 175 mL 置于 500 mL 的三口烧瓶中, 升温到 86 ~ 88 °C, 在 3h 内滴加二氯亚砷 47 mL (0.625 mol), 反应体系颜色逐渐由黄色变成红色。88 °C 反应 16 h, 冷却至室温; 再加 10 mL 浓盐酸和 20 mL 水, 有固体沉淀物出现, 搅拌后沉淀物消失。静置, 分层, 上层为黄色的甲苯层, 下层为红色的吡啶盐层。分出下层, 用甲苯萃取 2 次, 与上层合并。减压蒸馏 (50 ~ 70 °C, 0.5 h) 除去甲苯, 可得产物聚乙二醇氯化产品 (II) 89.5 g, 产率 83%, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 3.59 ~ 3.72 (m, 15.1H), 3.72 ~ 3.77 (4H, $\text{CH}_2 \times 2$)。

乙醇钠溶液中加入等摩尔的咪唑, 70 °C 恒温反应 8 h, 制得红棕色咪唑钠 (I) 乙醇溶液, 向其中加入聚乙二醇氯化产品 (II), 70 °C 反应 20 h, 生成白色固体沉淀, 过滤, 取上层液体 (III), $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 3.54 ~ 3.72 (m, 20.6H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$), 3.73 ~ 3.76 (4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 4.13 (4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 7.02, 7.05 (d, $J = 13.5$ Hz, 4H, $\text{CH} \times 4$), 7.55 (s, 2H, $\text{CH} \times 2$)。

继续加入等当量的 1,3-丙烷磺酸内酯, 控制 50 °C 反应 10 h 得黄褐色粘稠液体, 再分别加入等当量的硫酸 (或硝酸), 于 50 °C 反应 6 h, 生成棕黄色粘稠液体 (IV), 石油醚洗涤 3 次, 减压蒸馏除去有机溶剂 (50 ~ 70 °C, 1 h), 可得到离子液体 $\text{NIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ (或 $\text{NIL} \cdot \text{NO}_3^-$), $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O , TMS) δ : 2.20 (d, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 2.78 ~ 2.83 (q, $J = 8.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 3.54 ~ 3.67 (m, 20.9H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$), 3.78 (4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 4.25 ~ 4.28 (4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 7.44 (s, 4H, $\text{CH} \times 4$), 8.74 (s, 2H, $\text{CH} \times 2$); $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, D_2O , TMS) δ : 25.5, 47.6, 48.2, 49.5, 69.9, 70.0, 71.1, 122.6, 123.4, 136.4; IR: 3742, 3431, 2993, 2930, 1647, 1585, 1461, 1384, 1373, 1171, 1091, 1040, 883, 744, 702, 592 cm^{-1} 。

2.3 甲苯的硝化

在 100 mL 四口烧瓶中置 15 mL CCl_4 、6.0 mL 醋酐、5.0 mL (48 mmol) 甲苯和一定量已制备的催化剂, 在恒温水浴和电力搅拌下滴加质量分数为 95% 的发烟硝酸 5.0 mL (116 mmol), 滴加完毕后, 升至一定温度, 继续电力搅拌一定时间。反应结束后, 过滤分出有机相, 相继采质量分数为 5% 的 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 催化剂种类对甲苯硝化反应性能的影响

分别取不同种类的离子液体催化剂 3.0 g, 按 2.3 节所述实验方法, 反应温度控制在 55 °C, 反应进行 60 min, 所得结果列于表 1。

表 1 催化剂种类对甲苯硝化反应选择性的影响

Table 1 Effect of kind of catalyst on selectivity of toluene nitration

catalyst	nitrotoluene isomer/%			o/p	yield/%
	ortho	meta	para		
-	54.6	3.2	42.2	1.30	93.2
$\text{HNIL} \cdot \text{NO}_3^-$	53.6	3.0	43.4	1.23	94.9
$\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$	51.4	2.9	45.7	1.12	99.4

从表 1 可知, 与空白样结果相比, 两种离子液体催化下甲苯硝化产物的 o/p 值均明显下降, 尤其是 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 对甲苯硝化反应的催化活性更是显著提高, 硝化产物的 o/p 值可达 1.12, 收率达 99.4%。

3.2 催化剂用量对甲苯硝化反应性能的影响

取不同用量 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 酸性离子液体催化剂, 按 2.3 节所述实验方法, 反应温度控制在 55 °C, 反应进行 60 min, 结果列于表 2。

表 2 催化剂用量对甲苯硝化反应选择性的影响

Table 2 Effect of dosage of catalyst on selectivity of toluene nitration

dosage of catalyst/g	nitrotoluene isomer/%			o/p	yield/%
	ortho	meta	para		
0	54.6	3.2	42.2	1.30	93.2
1.0	54.6	2.8	42.6	1.28	97.1
2.0	53.5	2.7	43.8	1.22	99.0
3.0	51.4	2.9	45.7	1.12	99.4
4.0	53.7	2.9	43.4	1.23	97.2
5.0	55.3	2.9	41.8	1.32	98.3

由表 2 可见, 反应初期, 随着催化剂用量的增加, 甲苯硝化产物的 o/p 值逐渐降低, 收率逐渐增加, 当催化剂用量达到 3.0 g 时, 硝化产物 o/p 值达到最小值, 收率最高。之后, 再继续增加催化剂用量, 硝化产物 o/p 值开始上升, 收率开始下降。这说明 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 酸性离子液体催化剂用量取 3.0 g 为宜, 此时, 甲苯硝化产物的 o/p 值为 1.12, 收率为 99.4%。

3.3 反应时间对甲苯硝化反应性能的影响

取 3.0 g $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 酸性离子液体催化剂, 在与 3.2 节同样的条件下改变反应时间, 所得结果列于表 3。从表 3 可知, 反应时间的延长有利于硝化产率的提高。反应初期, 随着反应时间增加, 硝基甲苯产物

收率逐渐增加, *o/p* 值有所降低, 反应时间达 60 min 时, 产物 *o/p* 值最小, 达 1.12, 同时收率也达到最大值 99.4%。随着反应时间继续增加, *o/p* 值明显上升, 产率有所下降, 这是由于反应时间过短反应进行不完全, 反应时间过长导致 2,4-二硝基甲苯和 2,6-二硝基甲苯副产物生成及硝酸分解增加的原因^[2]。

表3 反应时间对甲苯硝化反应选择性的影响

Table 3 Effect of reaction time on selectivity of toluene nitration

reaction time /min	nitrotoluene isomer/%			<i>o/p</i>	yield/%
	ortho	meta	para		
15	53.2	2.9	43.9	1.22	94.0
30	53.0	2.9	44.1	1.20	96.1
45	52.8	2.9	44.3	1.19	96.8
60	51.4	2.9	45.7	1.12	99.4
75	53.3	2.9	43.8	1.22	96.7

3.4 反应温度对甲苯硝化反应性能的影响

取 3.0 g HNIL · HSO₄⁻ 酸性离子液体催化剂, 在与 3.2 节同样的条件下改变反应温度下, 所得结果列于表 4。由表 4 可见, 反应温度对甲苯硝化反应的选择性有一定的影响。开始时, 随着温度升高, 硝化产物的 *o/p* 值逐渐降低, 产率有所提高。硝化产物中邻位、对位、间位的比例随温度的变化呈小幅变化, 其中邻位比例在 40 – 50 °C 范围基本不变, 温度超过 50 °C 开始下降, 间位比例先小幅增加后小幅下降, 对位比例随温度升高总体呈上升趋势, 这是因为甲苯硝化属于亲电取代反应, 其邻位产物为动力学控制产物, 对位为热力学控制产物, 提高温度有利于热力学控制的产物的生成。当温度达到 55 °C 时, 硝化产物的 *o/p* 值最小, 产率最大。此后再继续升高温度, *o/p* 值有所上升, 产率有所下降, 这是因为温度较高时反应体系产生少量的 2,4-二硝基甲苯和 2,6-二硝基甲苯副产物所致^[2]。综合考虑, 选择 55 °C 作为最佳反应温度。

表4 反应温度对甲苯硝化反应选择性的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on selectivity of toluene nitration

reaction temperature/°C	nitrotoluene isomer/%			<i>o/p</i>	yield/%
	ortho	meta	para		
40	55.8	2.6	41.6	1.34	99.1
45	55.4	2.5	42.1	1.32	99.3
50	55.2	2.7	42.1	1.31	99.0
55	51.4	2.9	45.7	1.12	99.4
60	53.2	2.7	44.1	1.20	94.7

3.5 醋酐对硝化反应性能的影响

取 3.0 g HNIL · HSO₄⁻ 酸性离子液体催化剂, 在与 3.2 节同样的条件下不加醋酐进行反应, 所得结果列于表 5。由表 5 可见, 醋酐的存在对离子液体催化下甲苯硝化反应的选择性有较大影响, 有醋酐时, 硝化产物的产率比无醋酐时高很多, 并且 *o/p* 值低很多。

表5 醋酐对甲苯硝化反应选择性的影响

Table 5 Effect of Acetic anhydride on selectivity of toluene nitration

acetic anhydride	nitrotoluene isomer/%			<i>o/p</i>	yield/%
	ortho	meta	para		
acetic anhydride	51.4	2.9	45.7	1.12	99.4
-	56.3	3.9	39.8	1.42	79.1

3.6 催化剂的再生

硝化反应结束后体系分为液-液两相。将其倒入分液漏斗, 静置后即可分层, 上层液体为 HNIL · HSO₄⁻ 酸性离子液体催化剂。

醋酐存在时, 在催化剂种类、用量, 反应温度及时间 4 个单因素均取优化条件的综合情况下, 即取 3.0 g HNIL · HSO₄⁻ 酸性离子液体催化剂, 在 55 °C 下反应 60 min, 并将催化剂回收循环使用, 所得结果列于表 6。

表6 催化剂的重复使用对甲苯硝化反应选择性的影响

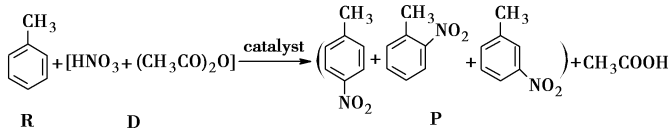
Table 6 Effect of recovered catalyst on selectivity of toluene nitration

catalyst	nitrotoluene isomer/%			<i>o/p</i>	yield/%
	ortho	meta	para		
1st use	51.4	2.9	45.7	1.12	99.4
2nd use	51.0	3.1	45.9	1.11	99.3
3rd use	51.6	2.3	46.1	1.12	99.0
4th use	51.5	3.3	45.2	1.14	99.5
5th use	51.5	2.5	46.0	1.12	98.8

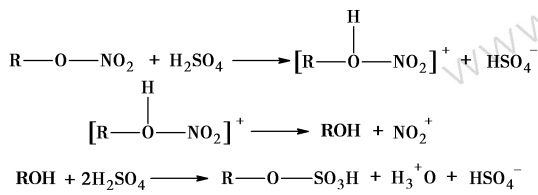
由表 6 可见, 催化剂连续使用 5 次, 甲苯硝化产物的 *o/p* 值和产率波动均较小, 其催化活性变化不大, 反应效果良好。同时, 考查离子液体的流失量对反应的影响。离子液体重复使用 5 次, 催化剂流失量仅为 1%, 这是不可避免的, 即使催化剂有部分流失, 催化效果仍然很好, 这进一步说明该离子液体有很好的催化效果。

3.7 离子液体催化甲苯硝化反应的机理推测

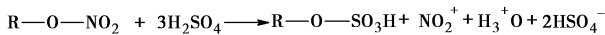
酸性离子液体存在下, 以硝酸-醋酐为硝化剂时甲苯的选择性硝化, 反应方程式如下:



在硝酸-醋酐-水混合物中,按摩尔分数计算,当硝酸含量较低及中等时,将生成乙酰硝酸酯和它的质子化形式,硝酸是质子化剂。研究指出单一的烷基硝酸酯不是硝化剂,它们在 Lewis 酸存在下变成硝化剂。固体酸存在下,烷基硝酸酯和质子酸(硫酸)反应生成 NO_2^+ ,其生成机理如下^[15]:



总的反应方程式为:

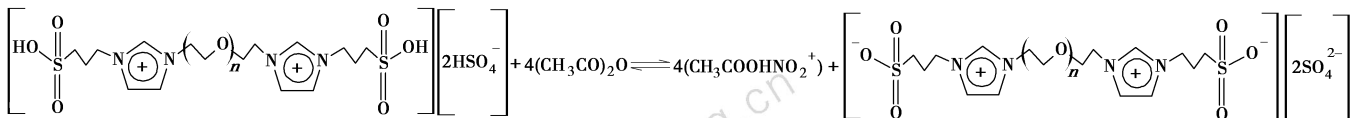
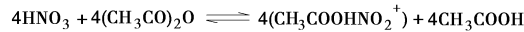


离子液体催化剂的活性酸位中心是 H^+ 。因此其催化甲苯硝化反应时,体系中质子化乙酰硝酸酯的产生具有硝酸-醋酐硝化剂和硫酸反应相同的机理。

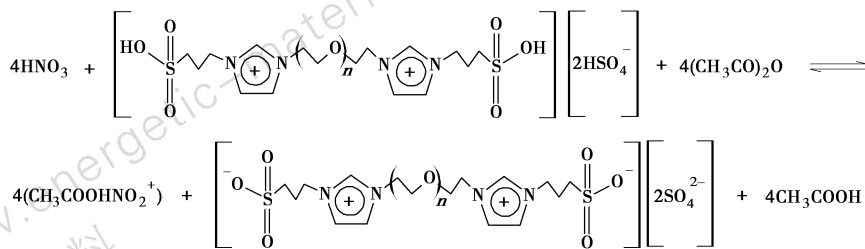
3.1 节研究结果表明,在 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 中硝化的选

择性比在 $\text{HNIL} \cdot \text{NO}_3^-$ 中好,原因在于虽然二者均有酸性,但 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 中的 HSO_4^- 还有给出质子的能力,酸性比 $\text{HNIL} \cdot \text{NO}_3^-$ 更强。即 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 离子液体中的阳离子部分和阴离子部分均存在活性酸位中心,阳离子部分和 HSO_4^- 均可提供 H^+ 。

3.5 节研究结果表明,有醋酐时,硝化产物的 *o/p* 值比无醋酐时低很多,并且产率也高很多。这与固体酸催化剂上甲苯的硝化反应选择性结果一致。最佳反应温度下, $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 酸性离子液体催化剂与反应体系不溶,搅拌作用下,反应体系中有高度分散的小液滴形成,所以离子液体和固体酸催化甲苯选择性硝化反应具有相同的机理。同样,以离子液体为催化剂时,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^[15]。由此,可以认为 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 催化下质子化乙酰硝酸酯生成过程应为:



总反应式:



此外,体系中生成的乙酰硝酸酯在酸性离子液体存在下又可生成 NO_2^+ ,生成的五氧化二氮也会分解产生 NO_2^+ ,在非质子性溶剂中,生成的质子化乙酰硝酸酯和 NO_2^+ 将与体系中大量存在的阴离子形成紧密的离子对,从而增大了进攻试剂——活化硝化剂的有效体积,由于空间位阻效应,可以在一定程度上降低硝化产物邻对比。

质子化的乙酰硝酸和 NO_2^+ 进一步与底物 R 反应生成目标产物 P。

4 结论

将新型酸性离子液体 $\text{HNIL} \cdot \text{NO}_3^-$ 和 $\text{HNIL} \cdot \text{HSO}_4^-$ 等引入芳烃硝化,将其用于催化甲苯的选择性硝化反应

的最佳工艺条件: 3.0 g HNIL · HSO₄⁻ 新型酸性离子液体催化剂, 在反应温度 55 °C 时, 反应进行 60 min, 甲苯硝化产物 *o/p* 值达 1.12, 产物收率达 99.4%, 显示出优于甲苯的硝磺混酸的硝化结果。此类催化剂循环使用性能好。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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, 2008.
LIU Li-rong. Study on Selective Nitration of Toluene on Solid Acid and Acidic Ionic Liquid Catalysts[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology.
- [3] Zeng Z, Phillips B S, Xiao J C, et al. Polyfluoroalkyl, Polyethylene Glycol, 1,4-Bismethylenebenzene, or 1,4-Bismethylene-2,3,5,6-Tetrafluorobenzene Bridged Functionalized Dicationic Ionic Liquids; Synthesis and Properties as High Temperature Lubricants[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(8): 2719 - 2726.
- [4] Nockemann P, Binnemans K, Thijs B, et al. Temperature-Driven Mixing-Demixing Behavior of Binary Mixtures of the Ionic Liquid Choline Bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and Water[J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(5): 1429 - 1437.
- [5] Yadav G D, Motirale B G. Ionic Liquid as Catalyst for Solid? Liquid Phase Transfer Catalyzed Synthesis of *p*-Nitrodiphenyl Ether[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(23): 9081 - 9089.
- [6] Leng Y, Wang J, Zhu D R, et al. Heteropolyanion-Based Ionic Liquids: Reaction-Induced Self-Separation Catalysts for Esterification[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 168 - 171.
- [7] Thiele D, de Souza R F. The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 264: 293 - 298.
- [8] Paun C, Barklie J, Goodrich P, et al. Supported and liquid phase task specific ionic liquids for base catalysed Knoevenagel reactions[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 269(2): 64 - 71.
- [9] Peng Q R, Deng C X, Yang Y, et al. Recycle and Recovery of Rhodium Complexes With Water-Soluble and Amphiphilic Phosphines in Ionic Liquids for Hydroformylation of 1-Hexene[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2007, 90(1): 53 - 60.
- [10] Han X X, Daniel W. Ionic Liquids in Separations[J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40(11): 1079 - 1086.
- [11] Bara J E, Hatakeyama E S, Gabriel C J, et al. Synthesis and light gas separations in cross-linked Gemini room temperature ionic liquid polymer membranes[J]. *J Membrane Science*, 2008, 316(1-2): 186 - 191.
- [12] 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.
- [13] Kun Qiao, Chiaki Yokoyama. Nitration of Aromatic Compounds with Nitric Acid Catalyzed by Ionic liquids[J]. *Chem Lett*, 2004, 33(7): 808 - 809.
- [14] 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.
- [15] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏教育出版社, 1993.
Lü Chun-xu. Theory of nitration[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1993.

Selective Nitration of Toluene at Presence of New Acidic Ionic Liquids Catalysts

LIU Li-rong¹, ZHI Hui-zhen², LUO Jun², Lü Chun-xu²

- (1. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China;
2. School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Two new acidic ionic liquids catalysts-HNIL · NO₃⁻ and HNIL · HSO₄⁻ were employed as Lewis acid catalysts for nitration of toluene. The effects of kind of catalyst, dosage of catalyst, nitrated reaction time and temperature, acetic anhydride and recovered catalyst, etc. on the selectivity of nitration of toluene were investigated. With 95% nitric acid as nitrating reagent and CCl₄ as solvent at the presence of acetic anhydride. The results show high selectivity when the temperature is controlled at 55 °C, and the nitrated reaction time is 60 min. The *o/p* (ratio of ortho to para isomer of toluene nitration) ratio is 1.12 in product distribution of toluene nitration. It is lower than 1.67 using sulfonitric acid as catalyst. The yield of products is 99.4%. The catalyst can be reutilized up to five times with little decrease in activity.

Key words: applied chemistry; new acidic ionic liquid; catalyst; toluene; selective nitration