

文章编号: 1006-9941(2010)06-0627-03

二硝基甲苯的绿色合成

尚 雁,王伯周,叶志虎,王友兵,周杰文

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用纯硝酸替代硝硫混酸作为硝化剂制备二硝基甲苯,考察了摩尔配比、反应温度、反应时间等因素对硝化过程的影响。最佳条件为:硝酸与甲苯的摩尔比 8/1,60 °C 下反应 1 h,得到二硝基甲苯收率达 94%,其中 2,4-与 2,6-异构体比例为 4.3/1。

关键词: 有机化学; 2,4-二硝基甲苯; 2,6-二硝基甲苯; 绿色硝化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.004

1 引言

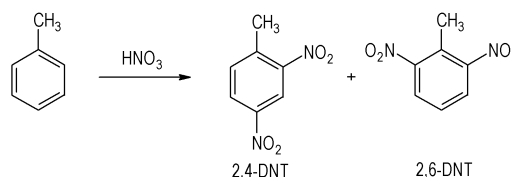
二硝基甲苯(DNT)是火炸药和火工品制造业制备 TNT 的重要中间体,也是生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的主要原料,而 TDI 是制备聚氨酯泡沫塑料的重要原料,近年来由于聚氨酯泡沫塑料的各种优良性能而得到广泛的应用,使之成为不可缺少的原料之一。

对于 TDI 工业来说,比较有意义的是 2,4-及 2,6-DNT 两种异构体^[1],且原料中 2,4-DNT 和 2,6-DNT 的比例不同,所生产的 TDI 也不同^[1-3]:从纯 2,4-DNT 二硝基甲苯可制得 TDI-100;由含 80% 2,4-DNT 与 20% 2,6-DNT 的混合物制得 TDI-80;由含 65% 2,4-DNT 与 35% 2,6-DNT 的混合 DNT 可制得 TDI-65。在甲苯硝化制备 DNT 过程中得到的各种异构体的混合物,主要含 2,4-DNT、与 2,6-DNT 及少量的 2,3-、2,5-、3,4-和 3,5-DNT。其中所含的少量间位二硝基甲苯(2,3-、2,5-、3,4-和 3,5-DNT)可通过与无水亚硫酸钠或氨等反应来除去^[4-8],剩余为 2,4-与 2,6-DNT,可进一步采用乙醇和硫酸联合结晶^[9-10]或减压蒸馏^[11]分离 2,4-和 2,6-DNT 这两种异构体。反应中所产生的废酸可用硝酸镁法回收^[12]。

目前,DNT 工业生产多采用硝硫混酸硝化甲苯的方法制备,所得产物 2,4-DNT 和 2,6-DNT 比例不理想,且产生大量废酸,回收困难,造成环境污染;同

时,由于在反应结束后混酸体系中的硫酸浓缩过程历时较长,耗能较多,且需要昂贵的仪器,导致成本较高。采用清洁制造工艺,尽量从源头上减少和消除污染,提高反应转化率及选择性,是硝化反应的必然趋势。国外^[12]报道了使用浓硝酸硝化甲苯制备 DNT 的新工艺,过程中不添加硫酸及其他非极性有机溶剂,硝酸易于回收再循环使用,国内尚无相关研究,但有以 NO₂/O₂ 体系作硝化剂制备 2,4-DNT 的报道^[13]。我国的 TNT、TDI 的产量已经达到数十万吨,对 DNT 的需求不断增加,本研究对我国 DNT 实现清洁化生产、降低成本有重要实用意义。

本研究在文献[12]的基础上,对合成工艺进行了改进,以浓硝酸代替硝硫混酸;硝化甲苯得到 2,4-二硝基甲苯与 2,6-二硝基甲苯(Scheme 1),考察了不同关键因素对反应的影响,优化了反应条件,硝化产物的收率较文献值有较大幅度的提高。



2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 甲苯,天津市福晨化工厂,分析纯;浓硝酸,97%。

仪器: 日本岛津 GC-17A 型高效气相色谱仪;

收稿日期: 2010-09-06; 修回日期: 2010-10-21

作者简介: 尚雁(1984-),女,助理工程师,主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail: yanxjtu@yahoo.com.cn

Nicolet60 SR-FI-IR 傅里叶变换红外光谱仪; GC-MS 200 气质联用仪; Bruker 核磁共振仪。

2.2 实验过程

在装有搅拌器、温度计的三口瓶中,加入 97% 浓 HNO_3 166 mL (4 mol),用水浴将 HNO_3 升温至 40 °C 左右,在强烈搅拌下,由恒压漏斗滴加甲苯 53.5 mL (0.5 mol),控制加料速度和调节水浴温度,使反应温度逐渐上升并不超过 50 °C,约 1 h 内加完甲苯,然后升温至 60 °C,继续快速搅拌,在 60 °C 下保温反应 1 h。反应结束后,在搅拌下将反应液倾入 400 mL 冰水中,析出颗粒固体用砂芯漏斗抽滤。将固体产物加入 80 °C 热水使其熔融,搅拌 5 min 后,倾出上层废水;再加入 400 mL 热水,搅拌至自然冷却,有小晶体析出,过滤。40 °C 水浴烘箱烘干,称量计算得率。用气相色谱测定固体产物中 DNT 含量及异构体比例。

产物为淡黄色针状晶体 85.5 g,产品得率为 94.0%,纯度达 98.8%。产物中 2, 4-DNT 与 2, 6-DNT 约为 4.3。 ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 8.84 (d, 1H, Ar-H), 8.35 (dd, 1H, Ar-H), 7.59 (s, 1H, Ar-H), 2.74 (s, 3H, CH_3)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 20.8, 120.4, 127.1, 134.1, 140.9, 146.5, 149.2。IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3105, 1608, 1532, 1348, 914, 836, 733。MS (EI) m/z (%): 182 (M^+ , 7.06), 165 (100), 119 (31.25), 89 (75.74), 63 (50.51)。

3 结果与讨论

3.1 反应温度对硝化过程的影响

浓硝酸与甲苯配比为 6/1、反应时间 4h,考察了温度对收率和选择性的影响,结果见表 1。实验结果表明,温度对甲苯转化为二硝基甲苯具有显著影响。随着反应温度的升高,目标产物的收率明显升高,温度为 60 °C 时, DNT 的收率可达 92.4%; 温度为 5 °C 时,收率仅为 31.6%。这表明高温有利于 DNT 的合成。实验发现,当反应温度超过 60 °C 时,反应副产物会进一步生成深色树脂化物,使产物颜色加深,得率下降。因此较适宜的反应温度为 60 °C。

3.2 原料比对硝化过程的影响

在反应温度 60 °C、反应时间 2 h 的条件下,考察了原料比对制备 DNT 的影响,结果见表 2。实验结果表明,当硝酸与甲苯的摩尔配比为 6/1 时, 2, 4-DNT 的选择性最高,随着硝酸与甲苯的摩尔比的升高, 2, 4-DNT 的选择性及收率逐渐下降, 2, 6-异构体含量增加,混合 DNT 收率提高。当配比升高到 8/1

时, DNT 收率可达 91.2%。但当配比增加到 9/1 时, DNT 收率不再提高,因此较适宜的原料配比为硝酸与甲苯的摩尔配比 8/1。

表 1 反应温度对硝化反应的影响

Table 1 Effects of temperatures on nitration of toluene with HNO_3

temperature / °C	yield / %	purity / %	$n(2, 4\text{-DNT})/n(2, 6\text{-DNT})$
5	31.6	92.6	14.2/1
25	37.9	90.4	13.0/1
30	52.7	92.1	10.0/1
40	65.3	93.7	9.8/1
50	89.8	94.1	9.6/1
60	92.4	95.5	9.5/1

表 2 浓硝酸与甲苯比对硝化过程的影响

Table 2 Effects of molar ratios of HNO_3 to toluene on nitration

$n(\text{HNO}_3)/n(\text{toluene})$	yield / %	purity / %	$n(2, 4\text{-DNT})/n(2, 6\text{-DNT})$
5/1	77.9	93.1	9.1/1
6/1	79.6	95.5	9.5/1
7/1	86.8	95.7	5.2/1
8/1	91.2	98.3	5.7/1
9/1	89.0	97.6	4.5/1

3.3 反应时间对硝化过程的影响

反应温度 60 °C、浓硝酸与甲苯配比为 8/1 的条件下,考察了反应时间对制备 DNT 的影响,结果见表 3。实验结果表明,当反应时间为 1 h 时,反应已基本结束,随着反应时间的延长,目标产物 DNT 的收率基本保持不变, 2, 4-DNT 比例升高; 当反应时间过长时(如 3 h), DNT 收率明显下降,这可能是 DNT 进一步硝化产生少量 TNT。因而较适宜的反应时间为 1 h。

表 3 反应时间对硝化过程的影响

Table 3 Effects of reaction times on nitration of toluene with HNO_3

reaction time/h	yield / %	purity / %	$n(2, 4\text{-DNT})/n(2, 6\text{-DNT})$
0.25	81.5	94.7	2.7/1
0.5	92.8	96.6	3.8/1
1	94	98.8	4.3/1
2	91.2	98.3	5.7/1
3	88.5	98.1	5.5/1

4 结论

(1) 以 97% 浓硝酸硝化甲苯制备 2, 4-和 2, 6-

DNT,纯度达 98.8%,收率最高可达 94%。

(2) 适宜的硝化反应条件为硝酸与甲苯的摩尔比 8/1,反应温度 60 ℃,反应时间 1 h。

(3) 硝酸作为硝化剂,稀硝酸可以浓缩,循环利用,显著降低“三废”治理费用,因此该法具有工业化应用价值。

参考文献:

- [1] Zinnen H A, Franczyk T S. Process for separating the minor isomers of dinitrotoluene. US 4717778[P], 1988.
- [2] Shian K S, Canl H. Development of a rigid polyurethane foam paint oil [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68 (3): 509-512.
- [3] Clifflord C. Preparation of Dinitrotoluene. US 3708546 [P], 1972.
- [4] Gunther R, Heinz-ulrick B, Ludwig D. Process for isolation of pure dinitrotoluenes. US 00514890A[P], 1992.
- [5] Geruharuto R, Giyuntaa R. Isolation of Pure Dinitrotoluene. JP 4266857[P], 1992.
- [6] Takeuchi T, Nishi M, Itou K. Purification of Crude Dinitrotoluene. JP 142245[P], 1981.

- [7] Rosenblat D H, Dennis J W H. Purification of Crude Dinitrotoluene. US 3931347[P], 1974.
- [8] Rosenblat D H. Purification of Crude Dinitrotoluene by Extraction with C5 ~ C8 Alkanes. US 3949008[P], 1974.
- [9] 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, 10(4): 171-173. SHI Bai-ru, GUO Yan-wen, ZHANG Jun-liang, et al. Separation of pure 2,6-dinitrotoluene from industrial products. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 171-173.
- [10] Ziolk M, Matys Z, Glanavska E. Isolation of Pure 2, 6-Dinitrotoluene from Technical Mixture of Dinitrotoluenes. PL 167926 [P], 1995.
- [11] Rauchschalbe G. Process for the Isolation of Pure Dinitrotoluenes. US 5149890[P], 1957.
- [12] Robert W M, Lake C, La. Process for the production of dinitrotoluene. US 5001272[P], 1991.
- [13] 史鸿鑫,高立定,武宏科,等. 二氧化氮法制备 2,4-二硝基甲苯[J]. *含能材料*, 2009, 17(1): 14-18. SHI Hong-xin, GAO Li-ding, WU Hong-ke, et al. Preparation of 2,4-dinitrotoluene with NO₂ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 14-18.

Green Synthesis of Dinitrotoluene

SHANG Yan, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, WANG You-bing, ZHOU Jie-wen

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Dinitrotoluene(DNT) was prepared by nitrating toluene with nitric acid(97%) to avoid the use of mixed sulfuric acid/nitric acid which is troublesome and energy-expensing for recycling. After investigating the factors affecting the nitration, the optimized conditions were worked out and might be as follows: molar ratio of nitric acid/ toluene 8 : 1, temperature 60 ℃, and time 1 h. The resulting DNT's yield was 94%, purity was 98.8%, ratio of 2,4-DNT to 2,6-DNT was 4.3.

Key words: 2, 4- dinitrotoluene; 2, 6- dinitrotoluene; green nitration

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.004



读者·作者·编者

向作者致谢

近年,《含能材料》得到了广大作者的大力支持,为表达我们深深的谢意,特向 2009~2010 两年来发表两篇以上论文的作者(第一作者)赠送 2011 年全年《含能材料》。本刊期望在新的一年里能继续得到广大作者更多的关心! 欢迎赐稿!

白颖伟	陈利魁	成健	池旭辉	代晓淦	堵平	方东	付小龙	何志伟	胡荣祖
花成	敬仕明	李洪珍	李敬明	李亚南	刘波	刘建	刘丽荣	马鹏	庞维强
强洪夫	秦能	盛涤伦	孙成辉	唐维	王伯周	王晗	王琼	温茂萍	闻利群
薛艳	杨毅	张娟	张腊莹	张丽娜	张领科	张学梅	朱勇		

《含能材料》编辑部
二〇一〇年十二月