

文章编号: 1006-9941(2014)03-0350-03

N_2O_5/HNO_3 硝化甲苯制备二硝基甲苯

甄忠启, 钱华, 刘大斌, 叶志文

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 N_2O_5/HNO_3 代替硝硫混酸作硝化剂进行甲苯硝化。研究了反应温度、 N_2O_5 浓度、反应时间对硝化反应的影响。用气相色谱、红外光谱、质谱分析了甲苯的硝化产物。结果表明,硝化产物主要为二硝基甲苯(DNT)。获得的最佳硝化反应条件为:反应温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2O_5 浓度 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间 1 h 。二硝基甲苯的产率 100% 。异构体 2,4-DNT 与 2,6-DNT 的摩尔比为 $4.44:1$ 。

关键词: 有机化学; 二硝基甲苯; 绿色硝化; 五氧化二氮**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.014

1 引言

二硝基甲苯(DNT)是一种重要的有机化工原料,可用于生产甲苯二异氰酸酯(TDI)和三硝基甲苯(TNT),也可直接用于火炸药和发射药。二硝基甲苯每年的产量为百万吨级,并且每年以 $4\% \sim 8\%$ 增长率不断增长^[1]。

目前,工业上生产 DNT 普遍采用硝硫混酸硝化技术,该工艺在硝化过程中会产生大量的废酸和有机酸性废水,对设备腐蚀和环境污染严重;所得产物 2,4-DNT 和 2,6-DNT 比例较低;反应后混酸体系中的硫酸浓缩过程历时较长,耗能较多,成本较高。针对以上问题,国内外研究开发了各种绿色硝化方法,以实现 DNT 的清洁生产。彭新华^[2] 用 Kyodai 法研究了甲苯的二硝化反应,二硝化具有很好的选择性,但该反应体系以臭氧为介质,目前工业上生产 O_3 的方法主要为高压电弧法,成本高。史鸿鑫^[3] 等研究了 NO_2/O_2 体系对甲苯的二硝化反应,在较佳工艺条件下甲苯转化率可达 99.3% ,但该工艺需要较长的反应时间。 N_2O_5 作为硝化剂硝化甲苯与传统的工艺相比有许多优势,因此,许多化学工作者进行了大量的研究工作^[4-6]。Crampton^[7] 以 N_2O_5 为硝化试剂,全氟甲基环己烷为溶剂硝化甲苯制备二硝基甲苯,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 $9:1$,但是 N_2O_5 在全氟甲基环己烷中的溶解度很小,限制了其工业化应用。

本研究以 N_2O_5/HNO_3 为硝化剂硝化甲苯,考察了反应温度、 N_2O_5 浓度、反应时间等因素对硝化反应的影响,得到制备 DNT 的最佳工艺条件。该硝化方法避免了浓硫酸的使用,可有效解决传统硝硫混酸工艺中的废酸污染问题,对实现 DNT 的清洁生产有重要意义。

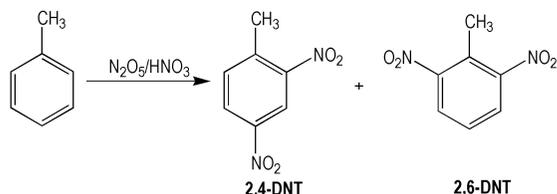
2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:五氧化二磷、发烟硝酸、甲苯、二氯甲烷、碳酸氢钠,均为分析纯。

仪器:Agilent 6820 气相色谱仪(美国 Agilent Technologies 公司);赛默飞世尔 Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪;TRACE DSQ 气质联用仪;DLSB-20 型低温冷却液循环泵。

2.2 合成路线

**Scheme 1** Synthetic route of DNT

2.3 实验过程

五氧化二氮的制备:量取 70 mL 97% 的发烟硝酸

收稿日期: 2013-06-17; 修回日期: 2013-07-15

作者简介:甄忠启(1989-),男,硕士,主要从事五氧化二氮的应用研究。e-mail: zhenzhongq@163.com

通信联系人:钱华(1981-),男,副研究员,主要从事含能材料的合成、应用研究。e-mail: jyqianhua@yahoo.com.cn

置于四口烧瓶中(1000 mL),低温冷却,边搅拌边加入 70 g P₂O₅,至反应物呈黏稠状,然后在 20~30 °C 下蒸出烧瓶中的气体产物,气体经 P₂O₅ 干燥后于低温下(-20 °C)下收集,产品为白色固体,即为 N₂O₅ 固体。

硝化反应过程:在 100 mL 的三口烧瓶中,加入一定浓度的 N₂O₅/HNO₃ 溶液,用水浴升至一定的温度,在搅拌下,由恒压滴液漏斗滴加甲苯,滴加完毕后反应 2 h。反应完毕后,将反应液倒入冷水中,用 24 mL 二氯甲烷分三次萃取,合并有机相,有机相用饱和 NaHCO₃ 溶液洗涤,之后用水洗,干燥。蒸出二氯甲烷,用气相色谱分析 DNT 的含量和异构体的比例。

在最佳反应条件下的产物经气相色谱分析,产物为二硝基甲苯,产率为 100%。IR(ν/cm^{-1}): 3100, 1605, 1532, 1348, 910, 838, 732。MS(EI), m/z (%): 181.82(2), 164.91(100), 118.90(8), 88.92(30), 62.91(24); 181.90(5), 164.89(100), 118.93(19), 88.93(35), 62.92(17)。

3 结果与讨论

3.1 反应温度对硝化反应的影响

固定 N₂O₅ 的浓度 3 mol·L⁻¹、N₂O₅ 与甲苯的摩尔比 1:1、反应时间 2 h,考察了温度对硝化产物组成的影响,结果见表 1。

表 1 温度对甲苯硝化反应的影响

Table 1 Effects of temperature on nitration reaction of toluene

T /°C	toluene /%	<i>o</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	DNT /%	$n(2,4\text{-DNT})$ / $n(2,6\text{-DNT})$
-10	2.72	0.00	0.00	97.28	4.52
0	0.52	0.00	0.00	99.48	4.48
10	0.00	0.00	0.00	100.00	4.53
20	0.47	0.00	0.00	99.53	4.42
30	0.60	0.00	0.00	99.40	4.45
40	1.55	1.99	2.11	94.35	4.40

实验结果表明,在其他条件不变情况下,当反应温度由-10 °C 提高到 10 °C 时,硝化产物中的二硝基甲苯含量逐渐增加,而异构体 2,4-DNT 与 2,6-DNT 之比变化不大。当反应温度为 10 °C 时,产物中二硝基甲苯的含量最高,但是当温度大于 10 °C 后,随着温度的进一步升高,产物中二硝基甲苯的含量有下降的趋势。当温度为 40 °C 时,产物中二硝基甲苯的含量最低,原因可能是 N₂O₅ 在该温度下分解为氮氧化物的速度加快,使体系的硝化能力减弱,二硝基甲苯的含量

降低。因此,最适合的反应温度为 10 °C。

3.2 N₂O₅ 浓度对硝化反应的影响

固定反应温度为 10 °C, N₂O₅ 与甲苯的摩尔比 1:1 和反应时间 2 h,考察 N₂O₅ 浓度对硝化产物的影响。当 N₂O₅ 浓度为 0 mol·L⁻¹ 时,以硝酸为硝化剂,即硝酸中不加入 N₂O₅,此时 N₂O₅ 与甲苯的摩尔比并不是 1:1,但为了便于比较说明加入 N₂O₅ 后的效果,将该数据与 N₂O₅ 浓度变化数据列于同一个表中,所得结果列于表 2。

实验结果表明,在上述条件下,当 N₂O₅ 浓度为 0 时,二硝基甲苯的含量为 83.64%,当 N₂O₅ 浓度为 1 mol·L⁻¹ 时,二硝基甲苯的含量迅速增加到 99.94%,当 N₂O₅ 的浓度由 1 mol·L⁻¹ 增加到 3 mol·L⁻¹ 时,二硝基甲苯的含量趋于平稳,变化较小,异构体 2,4-DNT 的比例逐渐增加,因此, N₂O₅ 的最优浓度为 3 mol·L⁻¹。由实验结果可知 N₂O₅ 的加入能够显著提高硝酸的硝化能力,硝酸浓度大于 92% 时,部分硝酸发生电离,产生 NO₂⁺; 当加入 N₂O₅ 时,在硝酸催化作用下, N₂O₅ 电离产生 NO₂⁺ 使硝化体系中 NO₂⁺ 的浓度增加,硝化能力增强,二硝基产物含量提高,产物中 2,4-DNT 的比例升高, $n(2,4\text{-DNT})/n(2,6\text{-DNT})$ 的值增加。

表 2 N₂O₅ 浓度对甲苯硝化反应的影响

Table 2 Effects of the concentration of N₂O₅ on nitration reaction of toluene

concentration of N ₂ O ₅ /mol·L ⁻¹	toluene /%	<i>o</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	DNT /%	$n(2,4\text{-DNT})$ / $n(2,6\text{-DNT})$
0	0.00	7.66	8.70	83.64	3.05
1	0.06	0.00	0.00	99.94	3.82
2	0.03	0.00	0.00	99.97	4.47
3	0.00	0.00	0.00	100.00	4.53
4	0.17	0.00	0.00	99.83	4.10

3.3 反应时间对硝化反应的影响

在反应温度为 10 °C、N₂O₅ 浓度 3 mol·L⁻¹、N₂O₅ 与甲苯的摩尔比 1:1 的条件下,反应时间对硝化产物的影响见表 3。实验结果表明,上述条件下,当反应时间为 0.5 h 时,二硝基甲苯的含量为 98.43%,反应时间为 1 h 时,二硝基甲苯的含量为 100%,异构体 2,4-DNT 与 2,6-DNT 之比为 4.44:1,反应时间继续增加,二硝基甲苯的含量不再发生大的变化。该硝化反应的最佳时间为 1 h。

表 3 反应时间对甲苯硝化反应的影响

Table 3 Effects of reaction time on nitration reaction of toluene

t/h	toluene /%	<i>o</i> -MNT /%	<i>p</i> -MNT /%	DNT /%	<i>n</i> (2,4-DNT) / <i>n</i> (2,6-DNT)
0.5	0.71	0.57	0.29	98.43	4.31
1	0.00	0.00	0.00	100.00	4.44
1.5	0.00	0.00	0.00	100.00	4.44
2	0.00	0.00	0.00	100.00	4.53

4 结 论

以 N_2O_5/HNO_3 为硝化剂硝化甲苯可制得二硝基甲苯, 该硝化过程的影响因素主要有: 反应温度、 N_2O_5 浓度、反应时间等。最佳反应条件: 反应温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$, N_2O_5 浓度 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 1 h , 此时产物中二硝基甲苯的含量 100% , 异构体 2,4-DNT 与 2,6-DNT 之比 $4.44:1$ 。该硝化方法避免了浓硫酸的使用, 可减少 DNT 生产过程中废酸的排放, 在 DNT 的生产中有很好的应用前景。

参考文献:

[1] 詹建锋. 二硝基甲苯生产技术[J]. 化学工程与装备, 2012(5): 62-65.

ZHAN Jian-feng. Production technology of DNT[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2012(5): 62-65.

[2] 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.

[3] 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 NO_2 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2009, 17(1): 14-18.

[4] 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(1): 25-27.

CAI Chun, LU Chun-xu. Investigation on nitration of monosubstituted benzene with nitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2000(1): 25-27.

[5] 钱华, 叶志文, 吕春绪. HZSM-5 催化下 N_2O_5 对甲苯的绿色硝化[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 9-11.

QIAN Hua, YE Zhi-wen, LU Chun-xu. HZSM-5 assisted clean nitration of toluene with dinitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2006, 29(5): 9-11.

[6] 赵健. 绿色硝化合成硝基苯和硝基甲苯[D]. 天津: 天津大学, 2008.

ZHAO Jian. Green nitration for synthesis of nitrobenzene and mononitrotoluene[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.

[7] Crampton M R, Cropper E L, Gibbons L M, et al. The nitration of arenes in perfluorocarbon solvents[J]. *Green Chemistry*, 2002(4): 275-278.

Preparation of Dinitrotoluene by Nitration of Toluene with N_2O_5/HNO_3

ZHEN Zhong-qi, QIAN Hua, LIU Da-bin, YE Zhi-wen

(Nanjing University of Science and Technology School of Chemical Engineering, Nanjing 210094, China)

Abstract: The nitration of toluene was performed through replacing nitro/sulfuric mixed acid with the mixture of nitric acid and N_2O_5 as a nitrating agent. The effects of reaction temperature, reaction time, and concentration of N_2O_5 on the nitration reaction were investigated. The nitration product of toluene was analyzed by gas chromatography, IR spectrometry and mass spectrometry. Results show that the nitration product is mainly dinitrotoluene (DNT). The optimum nitration reaction conditions obtained are reaction temperature $10\text{ }^\circ\text{C}$, N_2O_5 concentration $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and reaction time 1 h . The yield of DNT is 100% . The molar ratio of isomerides 2,4-DNT and 2,6-DNT is $4.44:1$.

Key words: organic chemistry; dinitrotoluene (DNT); green nitration; N_2O_5

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.014