

## 邻二甲苯的选择性硝化及低压液相催化加氢研究

### 摘要

3,4-二甲基苯胺是一种重要的化工中间体，广泛地应用于医药、农药、染料等领域。本论文以邻二甲苯为起始物，采用选择性硝化制 3,4-二甲基硝基苯和低压液相催化氢化制备 3,4-二甲基苯胺。内容主要包括以下三部分。

第一部分，对 3,4-二甲基苯胺的合成方法进行了较为系统的概述，并对各方法进行了比较和评述。对硝化理论、提高硝化选择性的方法和低压液相催化加氢理论进行了详细的讨论，并对于论文的目的和意义进行了阐述。

第二部分，提高邻二甲苯硝化选择性的研究思路和研究内容。实验结果显示，在多聚磷酸存在的情况下硝化邻二甲苯有较佳的对位选择性。在此条件下对多聚磷酸的浓度、用量和反应温度等条件进行了优化，异构体中 3,4-二甲基硝基苯的比例可以由混酸硝化的 45%左右提高到 83%。同时用甲苯、乙苯等相似芳香族化合物进行了对比性实验，对多聚磷酸硝化选择性做了初步探讨，认为多聚磷酸的位阻是选择性提高的主要原因。

第三部分，利用改性镍催化剂在较低的压力下加氢还原 3,4-二甲基硝基苯，加氢转化率可达 99.9%，并与钨/碳催化剂进行了比较。对浓

度、压力、温度和溶剂等影响因素在较低压力下镍催化氢化 3,4-二甲基硝基苯进行了简单的动力学研究。

**关键词：**邻二甲苯，3,4-二甲基苯胺，选择性硝化，催化加氢

# STUDY ON O-XYLENE SELECTIVE NITRATION AND CATALYTIC HYDROGENATION IN LOW PRESSURE

## ABSTRACT

In this thesis, 3,4-xylidine which is an important organic intermediates widely applied in pharmacy, pesticide, and dye industries, has been prepared by selective nitration and catalytic hydrogenation in low pressure, using o-xylene as start material. The main content consisted of three sections.

In the first section, the synthesis of 3,4-xylidine have been reviewed. Selective nitration of o-xylene and catalytic hydrogenation were also mainly discussed.

In the second section, the selective nitration of o-xylene had been studied. The experimental results showed that nitration of o-xylene has good para-position selectivity in the presence of polyphosphoric acid. And the technologic conditions such as concentration of phosphoric acid ,temperature and so on were optimized. Under the selected conditions, the ratio of 4-nitro-o-xylene in the product rised from 45% to about 83%. Some other similar aromatic compounds such as toluene and chlorobenzene are also studied.

In the third section, synthesis of 3,4-xylidine was studied by

hydrogenation of 4-nitro-o-xylene in nickel catalyst, the conversion of 4-nitro-o-xylene was more than 99.9%. Factors such as concentration of 4-nitro-o-xylene, hydrogen pressure, temperature and solvent were studied and simple dynamics of hydrogenation of 4-nitro-o-xylene in low pressure were discussed.

**Key words:**

o-xylene, 3,4-xylidine, selective nitration, catalytic hydrogenation

# 第一章 选择性硝化与低压液相催化加氢的 现状、前景及意义

## 1.1 引言

在科学技术飞速发展的今天，人们对环境保护日益关注，这对传统的化学工业提出了更高的要求，从而促使化学家们提出了绿色化学这一新概念。原子利用率、三废零排放等一系列概念随之提出。如何更高效地获得所需要的化合物，减少副产物；更多地节约能源；更少或者不排放三废；有效地利用资源成为众多化学工作者研究和追求的目标。

胺类化合物尤其是芳香胺类化合物作为极为重要的一类化学中间体广泛地应用于医药、农药、染料、材料、橡胶、精细化学品、化学助剂、炸药等各个领域，几乎覆盖了化学工业的所有方面。特别是目前新型材料工业的高速发展、汽车工业和橡胶工业的高速增长，对胺类化合物的需求将有较大幅度增长并且对其质量也提出了更高的要求。尽管胺类化合物的合成方法多种多样，但对于大多数胺类化合物特别是芳香族胺类化合物来说硝化、还原制备是最重要的一种制备方法，也是工业上应用极为成功的一种大规模生产方法。由于该方法有着设备简单、工艺成熟、投资低等优点，几乎被应用于所有能够用该方法生产的胺类化合物的工业生产中。但也有不少不尽人意之处，特别是对于环保的日益重视、绿色化学的提出，对硝化还原的工艺提出了更高要求，也促使众多科研工作者对该工艺作进一步研究和探讨。目前困扰硝化还原法的主要的问题是传统硝硫混酸硝化、铁粉或硫化钠还原的大量三废及传统硝化没有区域选择性，产物往往是多种异构体的混合物，而各异构体之间的需求却常常相差很大，导致产品的市场供需不平衡。特别是混合物的分离和提纯还需要消耗大量的能源，排出大量三废，增加了成本。如何得到尽可能多的有用异构体减少副产物对于降低成本、减少三废都具有重要意义。为解决这些问题，硝化还原新方法的研究和应用、新工艺的改进显得十分有必要。改进硝化方法减少环境污染和研究更有选择性的硝化方法是其发

展方向，在这方面化学家们做了许多工作。

近几十年来,区域选择性硝化和催化加氢还原一直是硝化还原领域较为热门的研究方向。选择性硝化作为极有应用价值的硝化方法和工艺,特别是具有降低成本、减少工艺步骤和投资、减少污染的优点,一直为国内外所关注,也有较多的文献报道。以应用最广的芳香族取代化合物为例,研究人员做了许多细致的工作,对不同取代基芳烃化合物的选择性硝化做了广泛研究。尤其是带有强活化取代基的芳香族化合物,利用其孤对电子和较大的电子云密度采用亚硝化、重排等方法取得了较为满意的效果。而对于弱活化和致钝取代基芳香族化合物,由于其被进攻的芳烃碳原子电子云密度不大且差别小,硝化的区域选择性相对较差。其中甲苯是被研究最多的经典例子。由于对硝基甲苯在医药、农药、合成纤维和助剂的广泛应用,科学家们一直试图通过对甲苯选择性的硝化来为类似取代基芳烃化合物的选择性硝化找到一条理想途径。然而,尽管科研人员尝试了包括磷酸、汞盐、沸石、强酸性树脂在内的多种方法,但工业上应用仍有很长的路要走。如何提高类似取代基芳香族化合物的硝化区域选择性并使之工业化是一个亟待解决的问题。

但在催化加氢还原方面则取得了较为理想的成果,开发了以钯、铂、镍为代表的一系列贵金属非贵金属催化剂,对于硝基的还原几乎可以达到理想状态。催化加氢的副产物只有水,对环境是绝对清洁环保的,同时收率高、产品质量好、生产成本低,而且解决了氯碱工业、合成氨工业产生的副产物氢气的去处问题,经济和社会效益都十分显著,是一种绿色化学还原技术,有着广阔的应用前景。目前国外已普遍采用催化加氢工艺取代了传统的铁粉,硫化钠还原工艺以应对越来越严格的环保标准和质量要求。而国内则相对落后,仍以传统工艺为主,三废量大、污染严重、产品质量较差,与国际水平有着较大差距。只有少数生产厂家、部分化工产品采用了催化加氢还原技术。近年来随着欧盟和美国对化工产品提出越来越高的要求,国内许多厂家和科研院所开始日益认识到催化加氢技术的重要性,也有了长足的进步。就目前而言,选择性加氢和低压加氢是其研究热点。对单硝基化合物来说,低压加氢更有实际价值,有助于降低成本。国内对其研究似乎并不多,有待进一步提高。

## 1.2 选题目的

目前国内芳香胺类化合物的生产基本上还沿用着传统的混酸硝化铁粉还原的方法，产品异构体比例固定，经济效益低下，对于环境有着极大的危害，并且化工产品出口面临着欧盟和美国严格的标准。因此，有必要对国内的生产工艺进行大规模改进和提高，以增强国内企业的国际竞争力。

3,4-二甲基苯胺作为重要的医药、农药、染料中间体有着广泛的应用，而其原料邻二甲苯作为弱活化取代基的芳香族化合物有着和甲苯相类似的性质，是研究类似芳香族化合物选择性硝化、低压催化加氢极好的载体。本论文研究课题希望通过邻二甲苯的选择性硝化、低压催化加氢还原制备 3,4-二甲基苯胺对类似芳香族化合物的选择性硝化和低压催化加氢制芳胺的动力学进行探讨，希望能找到有效提高硝化选择性的规律和低压下催化加氢的特点。

## 第二章 文献综述

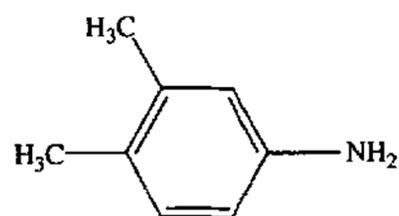
### 2.1 前言

3,4-二甲基苯胺(3,4-xylydine)是广泛应用的重要的医药、农药、染料化工中间体,其最大的用途是作为合成核黄素<sup>[1, 2, 3]</sup>(维生素B<sub>2</sub>)的重要原料,此外也用于除草剂二甲戊乐灵等产品的生产。其中,核黄素大部分用作饲料添加剂,也用于医药、兽药和食品添加剂及化妆品等新兴行业中。随着我国人民生活水平的不断提高,我国的养殖业、食品业、医药业呈不断上升势头,国内外对核黄素需求量不断增长。3,4-二甲基苯胺的市场前景也因下游产品核黄素的稳定需求而有所保证并且稳步增长,价格也呈上扬趋势。

### 2.2 理化性质<sup>[4, 5]</sup>

3,4-二甲基苯胺又称为4-氨基邻二甲苯,英文名为3,4-Dimethylbenzenamine, 3,4-Xylydine。其纯品为白色片状结晶,熔点51℃,沸点228℃,密度1.076g/cm<sup>3</sup>,在空气中易氧化变色。难溶于冷水,易溶于醇、石油醚。有毒性。

结构式为:



分子式: C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N

分子量: 121.17

CAS 登录号: 95-64-7

### 2.3 合成方法

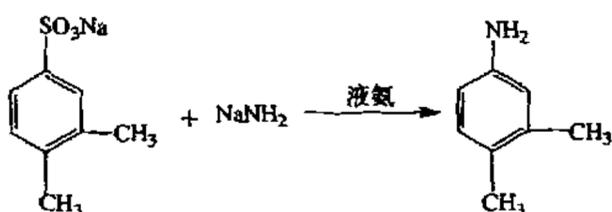
3,4-二甲基苯胺作为一个简单胺类化合物在上世纪三四十年代即有文献报

道，其合成方法主要有以下九种。

### 2.3.1 3,4-二甲苯磺酸盐法<sup>[5, 6, 7]</sup>

德国专利<sup>[6]</sup>将芳香族单磺酸或双磺酸盐(钾, 钠, 1/2 钙, 1/2 钡)与氨基钠在 70-200℃, 33-160atm 下液氨中水解取代得相关的芳香胺或二胺。3,4-二甲苯磺酸盐用类似方法在 120-125℃, 10.13Mpa 下搅拌反应 10 小时得 3,4-二甲基苯胺, 收率为 88.1%。

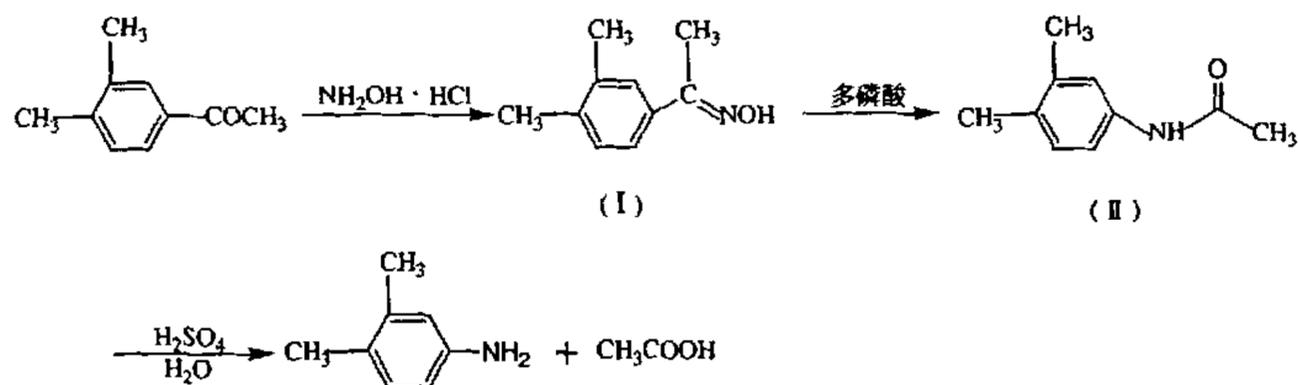
从绿色化学的角度来看该方法原子经济性不高, 大分子磺酸基团脱落成为副产物污染环境, 且反应条件苛刻。其反应式如下:



### 2.3.2 3,4-二甲基苯乙酮法<sup>[5]</sup>

盐酸羟胺、水、醋酸钾和甲醇加热至 40℃全溶后过滤, 加入 3,4-二甲基苯乙酮于水浴中回流 2 小时, 倒入水中结晶, 用石油醚重结晶得中间体 I, I 与多磷酸在 120℃保温 15 分钟倒入水中冷却、过滤、水洗和风干, 用乙醇重结晶得中间体 II。II 与稀硫酸、乙醇回流 1.5 小时, 加碱, 用乙醚提取, 干燥得产品。

此反应步骤多, 原料 3,4-二甲基苯乙酮来源少、价格高, 基本无工业应用价值, 仅为 3,4-二甲基苯胺的合成提供一种可能方法。其反应式如下:



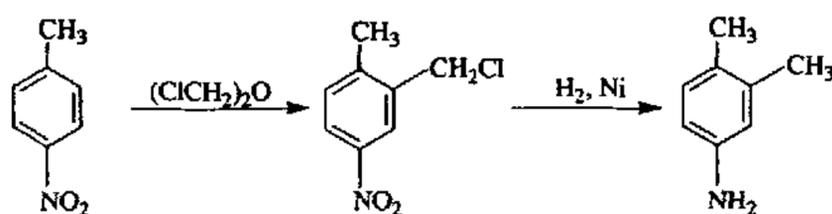
### 2.3.3 对硝基甲苯法<sup>[5, 8]</sup>

(1) 氯甲基化 将二氯甲醚、对硝基甲苯与氯磺酸于 15-20℃搅拌反应, 再水

解、过滤得 2-氯甲基-4-硝基甲苯，收率 95%。

(2) 还原 将 2-氯甲基-4-硝基甲苯溶于乙醇中，加雷尼镍催化剂，通入氢气，控制温度 35-50℃，压力 3.43-3.92Mpa 还原，蒸馏回收乙醇后，加氢氧化钠碱化，再水蒸汽蒸馏得 3,4-二甲基苯胺（熔点 46℃以上）。此步反应也可用铂、钯催化剂<sup>[1, 9]</sup>或电化学方法还原<sup>[2, 10]</sup>。

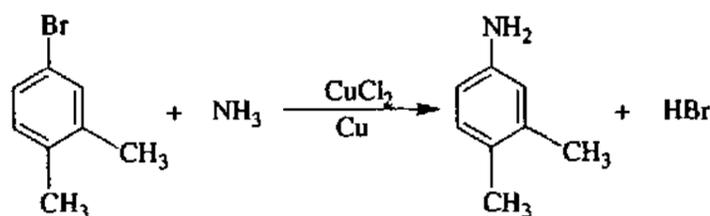
此方法定位唯一，产品纯度高，国内西安制药厂采用该工艺生产，产品纯度 98%。采用氯甲醚生产成本高而且实际上氯原子并未被利用。而且该反应的原料对硝基甲苯是由甲苯硝化而得，也关系到硝化选择性问题的。其反应式如下：



#### 2.3.4 4-溴邻二甲苯胺化法<sup>[5, 11, 12]</sup>

4-溴邻二甲苯、铜丝、28%氨水和氯化亚铜在 195℃振摇下反应 14 小时，压力 4.96-7.09MPa，冷却后分离出有机层，加入 40%氢氧化钠碱化，水蒸汽蒸馏、冷却、滤出结晶，溶于 8%盐酸中，用乙醚提取。提取后酸液用 40%氢氧化钠溶液碱化并水蒸汽蒸馏得 3,4-二甲基苯胺结晶。用乙醚溶解，分去水层，氯化钙干燥后减压蒸馏得产品，产率 79%。此反应由于溶剂、条件等不同还有相关报道<sup>[13]</sup>。

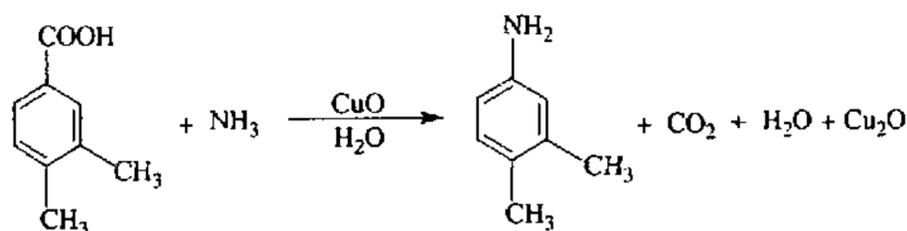
由于 4-溴邻二甲苯价格较 3,4-二甲基苯胺贵，反应时间长、温度高，此反应在经济上是不可行的，只能作为一种实验室方法供参考。其反应式如下：



#### 2.3.5 4-羧基邻二甲苯法<sup>[14, 15, 16]</sup>

4-羧基邻二甲苯、氨气与水在氧化铜表面，190-250℃，压力 8-10atm 下氨解得 3,4-二甲基苯胺。而铜(II)被还原为铜(I)。

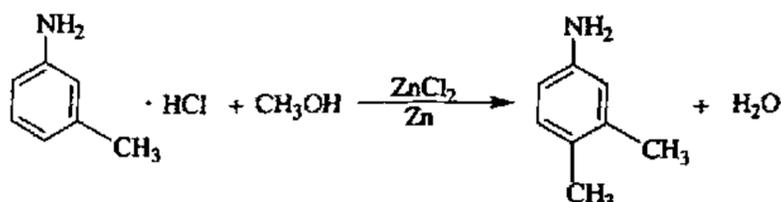
此方法生产需高温，产品收率很低，副产物多，无实际应用意义。其反应式如下：



### 2.3.6 间甲基苯胺法<sup>[17]</sup>

间甲基苯胺盐酸、甲醇、氯化锌和锌粒在高压釜中 100 lb/aq.in 压力下加热 8 小时，120℃下产物成碱，蒸馏得 3,4-二甲基苯胺。也可用锡或雷尼镍代替锌反应。

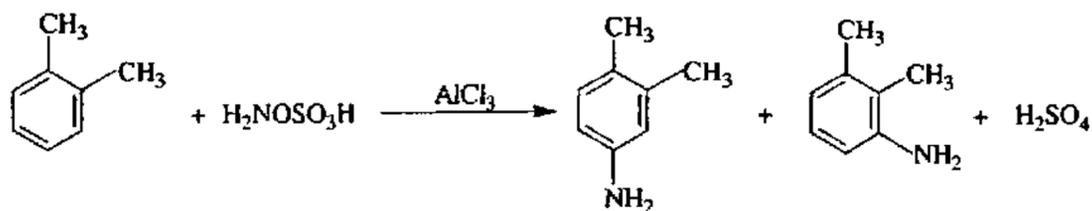
此反应副产物多、收率不高且产物难分离。其反应式如下：



### 2.3.7 邻二甲苯直接胺化法<sup>[18]</sup>

邻二甲苯与羟胺-O-磺酸、三氯化铝在 95-105℃加热反应得 21%的 2,3-和 3,4-二甲基苯胺混合物。

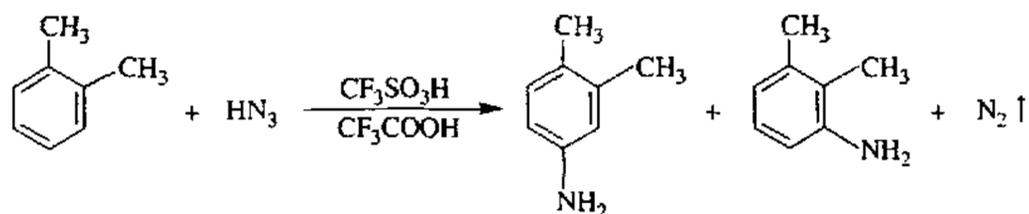
这是合成 3,4-二甲基苯胺最简便的方法，但收率太低，并且 2,3-和 3,4-二甲基苯胺物化性质相近，分离困难。其反应式如下：



### 2.3.8 叠氮酸法<sup>[19]</sup>

叠氮酸与邻二甲苯在三氟甲基磺酸和三氟乙酸存在下反应制得 3,4-二甲基苯胺。

此法成本昂贵，仅限于实验室制备，并且同样有异构体难以分离的问题。其反应式如下：



### 2.3.9 邻二甲苯硝化还原法

这是实际工业生产中应用最多的方法。邻二甲苯用混酸硝化得 2,3-和 3,4-二甲基硝基苯混合物, 分离混合物, 约得到 46% 的 3,4-二甲基硝基苯, 再分别还原为 3,4-二甲基苯胺和 2,3-二甲基苯胺。其中还原步骤有多种方法, 大致可以分为以下几类:

a. 三甲基硅烷硫钠<sup>[20]</sup> 3,4-二甲基硝基苯在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中 185℃ 下在封闭试管中反应 24 小时可得较高产率产品。

b. 三乙基硅烷<sup>[21]</sup> 在 Wilkinson 催化剂作用下还原得 3,4-二甲基苯胺。

c. 四氢硼化钾-氯化亚铜<sup>[22]</sup> 还原芳烃硝基为胺基, 有较高产率。

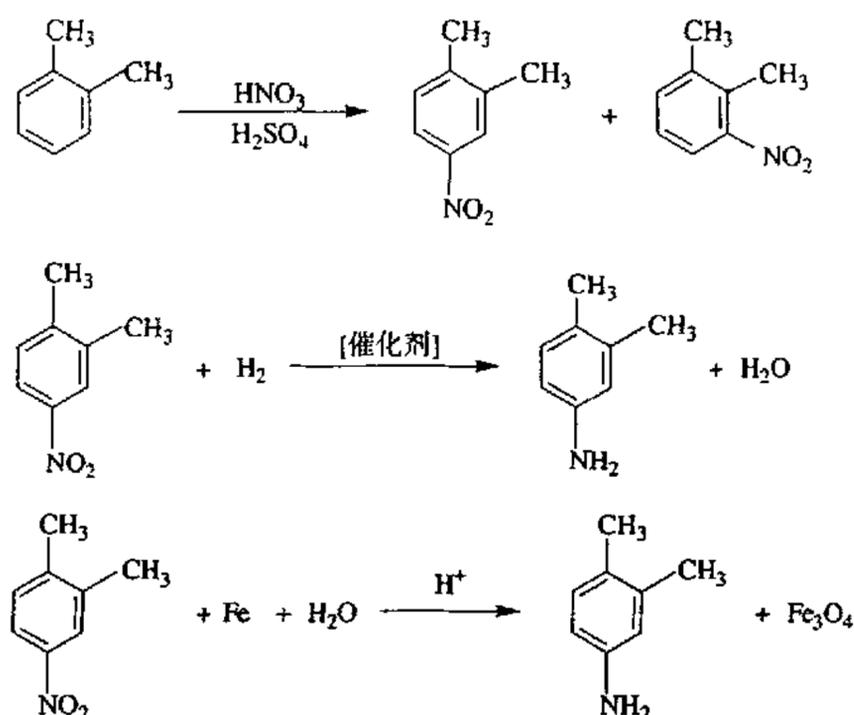
d. 肼或水合肼<sup>[23, 24]</sup> 1g 活性炭、28.4mg 催化剂、六水合三氯化铁和 50ml 溶剂乙醇充分搅拌下回流 10 分钟, 经 30 分钟滴加 9.4g 80% 的水合肼, 回流 5 小时, 过滤得 3,4-二甲基苯胺, 收率可达 99%。另有报道用氯化锌<sup>[25]</sup> 还原。

e. 催化加氢利用钨(II)或铂(II)<sup>[26]</sup>、钨或铁<sup>[27, 28]</sup>、钨/碳<sup>[29]</sup>、钨化合物催化剂<sup>[30]</sup>、雷尼镍<sup>[31, 32]</sup> 加氢还原得 3,4-二甲基苯胺。

f. 铁粉<sup>[33, 34]</sup> 铁粉在电解质中与 3,4-二甲基硝基苯反应

g. 硫化钠<sup>[33, 34]</sup> 也称为齐宁(Zinin)反应, 3,4-二甲基硝基苯在硫化钠的水溶液中进行还原生成硫代硫酸钠和不溶于水的 3,4-二甲基苯胺。

对单硝基化合物来说还原可以有多种方法, 与实验室制备不同, 实际生产中用肼、铁粉、硫化钠和催化加氢为主。催化加氢还原的副产物仅为反应生成水, 是所有还原反应中污染最小的方法。目前绝大多数生产企业均采用此方法生产 3,4-二甲基苯胺, 所不同的是国内大多采用铁粉还原而国外大多采用催化加氢还原。其反应式如下:



## 2.4 合成方法比较

上述几种合成方法限于成本、反应条件、收率等因素，实际上只提供了一些可能的合成方法，大多难以在工业生产中应用。事实上只有对硝基甲苯法和邻二甲苯硝化还原法有工业化报道。邻二甲苯硝化还原法就 3,4-二甲基苯胺而言，此反应收率并不高，之所以比对硝基甲苯法应用更广泛是因为硝化时尽管得到的是 2,3-和 3,4-二甲基硝基苯的混合物，但 2,3-二甲基硝基苯的还原产物 2,3-二甲基苯胺也是重要的医药、农药化工中间体。通过此方法联产 2,3-和 3,4-二甲苯胺大大降低了成本，具有较好的经济效益，是最经济的方法，为绝大多数厂家所采用。目前 2,3-和 3,4-二甲基苯胺的市场需求却极不平衡，3,4-二甲基苯胺的需求远高于 2,3-二甲基苯胺，市场价格可相差两三倍。而混酸硝化混合物中 2,3-位的异构体却占多数，尽管通过调节混酸硝化的工艺条件，但对于两者异构体之间的比例的改变影响并不大。如何通过有效而又简单可行的方法提高硝化邻二甲苯对位选择性是急需解决的，对提高企业的经济效益和竞争力有着重要意义。

对硝基甲苯法氯甲基化定位唯一收率较高，加氢还原污染较小，有一定应用价值。缺点是氯甲醚成本较高，二氯甲醚只利用了其中一个氯甲基并且氯原子最终由加氢脱去并未被利用，而且超强酸氯磺酸的使用也会带来环境问题。更为重要的一点是，通过分析该法发现其原料对硝基甲苯的来源是通过硝化甲苯，而硝化甲苯也面临着与邻二甲苯相似的区域选择性问题。事实上对于甲苯的选择性硝化

研究远比邻二甲苯多。由此又回到了邻二甲苯硝化还原法所面临的问题——区域选择性硝化。

汽巴-嘉基公司采用邻二甲苯硝化，催化加氢还原工艺生产的 3,4-二甲基苯胺纯度可达 99%，产品大量向我国出口。而国内企业仍停留在无选择混酸硝化、铁粉还原老工艺上，收率较低、产品质量较差、大量三废严重污染环境。对国内企业来说，不仅还原步骤有待改进，提高硝化的选择性也有十分重要的社会和经济价值。

## 2.5 选择性硝化与低压催化加氢

### 2.5.1 选择性硝化

硝化反应几乎伴随着化学工业的产生而产生，作为最重要的几类化学反应之一，一百多年来一直被人们所广泛研究。而硝化芳香化合物是其中一种重要的广泛应用的基本化学反应，也是反应过程、机理研究得较为透彻的一种反应。然而，尽管相对于其它化学反应，硝化芳香化合物我们有更深入的了解，在工业上有着大规模较为成功的应用，但仍有不少问题有待改进、解决。特别是对环境的污染和提高硝化区域选择性是较为热点的研究领域。提高硝化区域选择性不仅降低了生产成本、提高了经济效益，而且对于降低环境污染也有着极大的促进作用，是一举两得的研究思路。对此科学家们作了不少研究，但真正能在工业上应用的还为数不多。

#### 2.5.1.1 硝化方法<sup>[33, 34, 35, 36]</sup>

硝化的方法有很多种，主要分为两大类：直接硝化法和间接硝化法。

##### (1) 直接硝化法

###### a. 硝酸硝化

硝酸具有硝化剂和氧化剂的双重功能，其氧化能力随着硝酸浓度的降低而增强，而硝化能力则相应减弱。稀硝酸只适用于容易被硝化的芳香族化合物的硝化，例如含有-OH，-NH<sub>2</sub>的化合物。用稀硝酸硝化时的溶剂为水，芳烃与稀硝酸的摩尔比为 1: 1.4-1.7，硝酸浓度约为 30%左右。稀硝酸是较弱的硝化

剂，硝化过程中又不断被生成水稀释使其硝化能力不断减弱，因而稀硝酸作硝化剂时必须过量。

浓硝酸硝化主要适用于芳香族化合物，但应用并不广，主要是由于反应中生成的水使硝酸的浓度下降，致使硝化反应速度不断下降或终止，氧化反应显著增加，浓硝酸生成的硝鎗离子少，浓度降到一定值时无硝化能力，硝酸利用率较低。

当然硝酸硝化也具有工艺简单、酸度较低不易被硝化物质质子加成等优点。对于活泼的有机物，硝酸是非常有效的硝化剂。实际上除了酚类和芳胺等极易硝化的物质外，工业上较少单独用硝酸硝化芳香族化合物。这是因为硝酸体系的硝鎗离子含量低，硝化能力弱。此外，氧化还原易使产品得率及纯度下降，反应温度不易控制，安全性降低。硝酸对金属的腐蚀性很强，根据浓度的不同需要不同的耐酸材料设备也是其一大缺点。

#### b. 混酸硝化

往硝酸中加入强质子酸可以夺取硝酸的羟基使之成为硝鎗离子而大大提高其硝化能力。硝酸和硫酸的混合物是最常用的有效硝化剂，在工业生产广为应用。除了酚类和芳胺等极活泼的物质外，工业上硝化芳香族化合物几乎都用硝硫混酸。这主要是因为用硝硫混酸硝化能克服硝酸硝化的部分缺点。

- ◆ 混酸中，硝酸转化成硝鎗离子的转化率比硝酸高，硝化能力强、反应速度快、产率高。硝酸被硫酸稀释后，氧化能力降低，不易产生氧化副反应。
- ◆ 硫酸是强脱水剂，可吸收反应生成的水，提高硝酸利用率，硝酸用量可以接近理论用量。
- ◆ 硫酸比热大，能吸收硝化反应中放出的热量，避免局部过热现象，使反应易于控制。
- ◆ 浓硫酸能溶解多数有机物增加了混合程度，有利反应进行。
- ◆ 混酸对铸铁的腐蚀性较小，可使用铸铁设备。

虽然混酸是良好的硝化剂，在有些特殊情况下仍有限制。例如，有些化合物用混酸硝化时易发生磺化。

有文献报道<sup>[37]</sup>在无水硝酸和磷酸的混合物中也存在硝鎗离子能够硝化芳

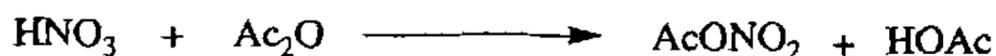
烃化合物。用硝酸与磷酸或磷酸酐的混合物硝化甲苯，可以降低产物的邻/对比，提高对位产物的产率<sup>[38]</sup>。

硝酸与三氟甲磺酸的混合物中存在硝鎓盐( $\text{NO}_2^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )，是强硝化剂<sup>[39]</sup>。有研究表明，用该硝化剂在低温下硝化甲苯可以显著地降低间位异构体的比例，有独特的优点。

此外，许多酸性比硝酸强的质子酸如高氯酸、硒酸等也可以与硝酸形成硝鎓离子，有很强的硝化能力。

#### c. 硝酸乙酰

浓硝酸或发烟硝酸与醋酐混合即可得到硝酸乙酰，它的硝化能力很强，可以顺利地将许多芳香族化合物硝化成一硝基化合物。



硝酸乙酰作为强硝化剂，反应条件缓和，速度快且无水生成（反应水与醋酐结合生成醋酸），可在较低温度下进行。具有酸性小，没有氧化性的特点，适合易被强酸破坏或成盐的化合物的硝化。醋酐对有机物有良好的溶解性，使反应均相进行。硝酸乙酰硝化基本为一硝基化合物，而且硝基主要进入邻位，为邻位硝化剂。相似的也有以硝酸为硝化剂，醋酸为溶剂的硝化法，同样有邻位选择性。

#### d. 硝鎓盐

硝鎓盐是无色晶体，极易吸潮，它通过与超强的吸电子负离子来稳定硝鎓离子，其通式是  $\text{NO}_2^+\text{A}^-$  ( $\text{A}^- = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  等)。Ingold 首先分离出了纯的  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ <sup>[40]</sup>，其后 Olah 等得到了许多稳定的硝鎓盐。硝鎓盐作为硝化剂有极强的硝化能力，用其硝化芳香族化合物，在较高温度下可以制得多硝基化合物。硝鎓盐价格昂贵，硝化时进攻试剂是硝鎓离子或其离子对，硝化剂本身不存在复杂的反应，有利于研究硝化反应的机理。

#### e. 氮氧化物

氮氧化物除了  $\text{N}_2\text{O}$  外都可作为硝化剂，在硫酸中硝化。 $\text{N}_2\text{O}_3$  能离解成亚硝鎓离子，经由亚硝化-氧化的途径呈现弱的硝化能力。 $\text{N}_2\text{O}_4$  有很强的硝化能

力，在硫酸中形成硝鎓离子。 $N_2O_5$ 也是强硝化剂，与Lewis酸在环丁砜的溶液中可以对烷基苯和含有致钝基团的芳香族化合物进行均相一硝化。该方法近年来有较多的研究，特别是在固体酸催化下硝化可以克服由混酸硝化带来的种种问题。

#### f. 有机硝酸酯

单独的有机硝酸酯没有硝化能力，但在质子酸、Lewis酸或碱存在下，可以用有机硝酸酯硝化不同的有机物。

#### g. 硝酸盐

硝酸盐作为硝化剂的组分被广泛使用，在硝化反应中可作为硝化剂的主要组分提供硝基，也可作为添加剂改善硝化剂性能，或作为脱水剂提高硝化剂的硝化能力。硝酸盐与强质子酸的混合物是强硝化剂，反应体系与混酸相当。硝酸盐与乙酸酐的混合物具有中等的硝化能力，可以硝化苯及含有邻、对位定位基的芳香族化合物。而硝酸盐与乙酸的混合物则是一种较弱的硝化剂，可以硝化活泼的芳香族化合物。在酸性条件下该方法类似于混酸和硝酸乙酰硝化，但硝酸盐的加入也有其独特的用途，如硝酸镁具有强脱水能力能提高硝酸的硝化能力。

#### h. 其它硝化剂

如亚硫酸硝酸酯、多硝基烷、偕二硝胺等，除非有特殊需要，一般并不常用。

### (2) 间接硝化法

#### a. 磺基的取代硝化

芳香族化合物或杂环化合物上的 $-SO_3H$ 用硝酸处理可被 $-NO_2$ 置换成硝基化合物。酚或酚醚类是易于氧化的物质，引入磺基后苯环上电子云密度下降硝化时的副反应可以减少，对合成酚类硝基化合物有一定的实用价值。例如苯酚合成苦味酸。当苯环上同时存在羟基（烷氧基）和醛基时，若采用先磺化后硝化的方法可保护醛基不受影响。

#### b. 重氮基的取代硝化

芳香族重氮盐用亚硝酸钠处理即可分解并生成芳香族硝基化合物。



本方法适用于合成特殊取代位置的硝基化合物，如邻二硝基苯和对二硝基苯都不能用直接硝化法制得，但可用邻硝基苯胺重氮化，然后与亚硝酸钠反应制得。

### 2.5.1.2 选择性硝化

一般而言，传统方法硝化取代芳香族化合物是没有区域选择性的。当芳香族化合物上的取代基的定位效应一致时问题并不大，产物相对较纯。但当取代基的定位效应不一致时问题就显现出来，硝化产物往往是异构体的混合物，并且异构体之间的比例大致在一定范围内变化。而不同异构体的用途、需求量往往相差很大，有时甚至得到大量的副产物而所需的化合物却很少，迫使其改变生产工艺而选用相对较复杂的路线。

选择性硝化的提出已经有很长时间，在硝化这一相对较成熟的领域是为数不多的研究热点之一。通过科学家们几十年来的不断努力，在某些方面取得了一定成绩，但对于一些缺少特性的化合物仍缺乏有效而又有实用价值的方法。例如，对于酚类和芳香胺类可以利用亚硝化、重排等手段来达到硝基定位的目的，而对于类似甲苯等弱活化基团的芳烃化合物要达到这一目的就有一定困难。就目前而言，弱活化取代基芳香族化合物硝化的选择性主要由以下几种方法来获得：

#### a. 磷酸

有文献报道<sup>[41, 42, 43]</sup>磷酸存在下硝化邻二甲苯有助于提高对位硝基苯的比例。德国专利<sup>[42]</sup>可以将 4-硝基邻二甲苯的比例提高到 64.5%。一般认为这主要是因为硝鎓离子与磷酸形成了配位体增加了硝鎓离子进攻的体积，磷酸起了位阻作用。但其具体机理仍不十分清楚。

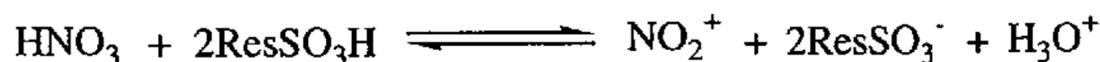
#### b. 汞盐、铊盐等有定位性的金属盐

汞、铊等金属盐能与芳烃化合物形成金属有机化合物，且由于其金属特性一般定位于取代基的对位。利用这一特性有人<sup>[44, 45]</sup>用邻二甲苯、硝酸、 $\text{N}_2\text{O}_4$  或  $\text{NO}_2$  在催化剂量的醋酸汞或硝酸汞存在下，在醋酸中反应得到硝基邻二甲苯，其邻位/对位比可达到 30/70。经研究其反应主要是先利用汞化得到对位取代的金属有机汞

化物，然后由亚硝基而不是硝基取代金属汞盐，再将亚硝基氧化为硝基而得到对位占多数的硝基化合物。

#### c. 强酸性树脂

硝酸与磺酸离子交换树脂可按下式解离出硝鎓离子。



Res=树脂基

该硝化剂的显著特点是生成的  $\text{NO}_2^+$  与  $\text{ResSO}_3\text{H}$  并不离解，而是以离子对的形式存在，其体积比游离  $\text{NO}_2^+$  大许多，有较大的空间位阻，用于取代苯的硝化可使邻位硝化变困难，增加对位产物的比例。

用超强酸树脂 Nafion-H（全氟磺酸树脂）与硝酸酯或汞盐硝化邻二甲苯有一系列报道<sup>[46, 47, 48, 49]</sup>，可以提高 4-硝基邻二甲苯的比例。

#### d. 沸石

利用沸石选择性硝化邻二甲苯的报道不多<sup>[50]</sup>，效果也并不很好。但有关相类似的化合物如甲苯、氯苯、邻二氯苯用沸石硝化具有较好的选择性的报道却不少。其选择性的获得还是在于沸石孔径对硝化位置的限制。

#### e. 固体酸

固体酸的选择性硝化<sup>[51]</sup>近年来新兴起的研究，在二氧化硅表面负载上  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等金属氧化物，也是利用固体酸的多孔性来硝化邻二甲苯，提高对位的选择性。

#### f. 无水石膏

美国专利报道<sup>[52]</sup>，在邻二甲苯中加入无水石膏，搅拌，用发烟硝酸硝化，对位产品的比例可以达到 68%，但反应长达 16 小时。无水石膏是多孔疏松性物质，其硝化的对位选择性可能是来自于无水石膏孔径的空间位阻。

#### g. 硫酸镍铵

文献报道<sup>[53]</sup>，用硫酸镍铵在氯仿中硝化邻二甲苯可大幅度提高对位产品的比例达 88%。反应为微量反应，收率很低。

### 2.5.1.3 亚硝化

亚硝化一般采用亚硝酸盐在不同的酸中进行。由于亚硝酸很不稳定，受热或在空气中易分解，通常采用先与反应物混合或溶于碱性水溶液中再在酸中反应。用亚硝酸盐与强酸亚硝化只能在水溶液中进行，为非均相反应，也可用冰醋酸或亚硝酸酯进行均相反应。

亚硝化的应用范围比硝化要窄得多，通常亚硝酸仅能将活泼的芳香族化合物如胺类和酚类亚硝化。亚硝酸与芳香伯胺反应得到的是重氮盐，因此，亚硝化常常局限于酚类和芳香仲、叔胺类，而且主要得到它们的对位取代产物。之所以有此特点，一般认为其反应是由亚硝基进攻 N 生成 N-亚硝基衍生物，然后在酸条件下分子内重排的结果。通过这一途径先进行亚硝化，然后再将亚硝基氧化为硝基可以得到较多的硝化对位产物。

#### 2.5.1.4 积位 (Ipsos) 硝化<sup>[54]</sup>

积位硝化也称为自位硝化，是指硝鎓离子进攻取代基所连的芳烃碳原子，进而硝基迁移形成正常的硝化产物。这一现象一直被其正常的产物所迷惑，直到上世纪七十年代才被发现，进而有了进一步了解。严格来说，积位硝化并不能称为一种具有选择性的硝化方法，而是硝化反应中的一种特别的历程，其反应特点可以为某些硝化反应所利用。

事实上烷基苯硝化的产物很大一部分是通过积位硝化历程而来的，特别是烷基彼此处于邻、对位的二烷基苯和多烷基苯，由于两个烷基对亲电试剂的进攻发生相互活化作用，故在硝化反应中可能遭受 25% 到多至 80% 的 Ipsos 进攻。随着被硝化物的性质和反应条件不同，积位进攻所形成的硝基芳烃阳离子可发生各种进一步的反应。当无亲核捕获时，化合物发生硝基迁移，并最后生成“正常的”脱质子硝化产物。而当在亲核介质中进行硝化时，硝基芳烃阳离子被对位亲核加成物捕获而形成了 1,4-环己二烯化合物，由此可根据 1,4-环己二烯化合物的量来计算积位进攻的最小量。P.C. Myhre 教授曾出色地证明<sup>[55]</sup>了对于邻二甲苯，在带有甲基的碳原子上，最初发生大量的积位进攻，并导致生成 Wheland 中间体，它在高酸度下重排，最后生成 3-硝基邻二甲苯，而在低酸度下，Wheland 中间体被亲核体所捕获，形成 1,4-环己二烯化合物，最终形成对位亲核取代的邻二甲苯。由此说明邻二甲苯硝化产物之所以 3-位比 4-位多，并不是硝鎓离子硝化的位置选择性相

差很大，而是正常硝化和积位硝化共同作用的结果。这就解释了在乙酸酐中硝化邻二甲苯，除了正常产物外为何还有较多量的副产物 4-乙酰氧基苯。

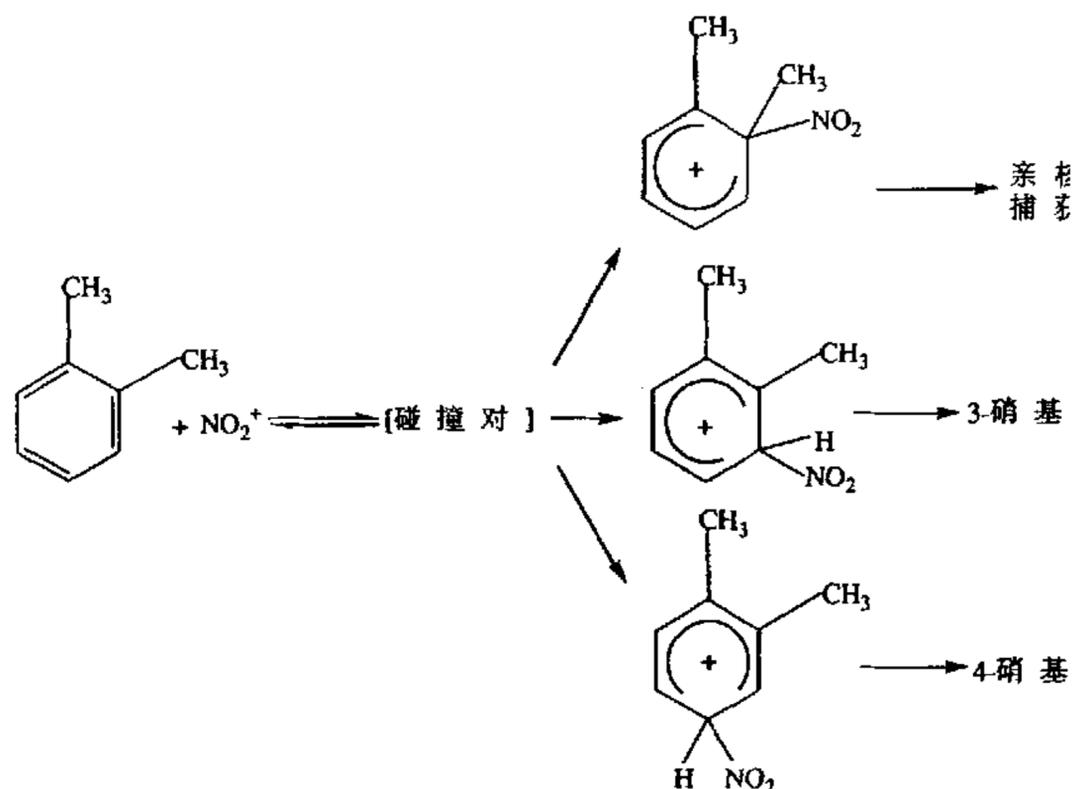


图 2.1 硝化反应历程

积位硝化对许多芳香烃是很有意义的，其中有些在工业上也具有重要性。其特别的反应过程或许可以加以利用，以达到一定目的。

#### 2.5.2 低压液相催化加氢<sup>[34, 56, 57, 58, 59]</sup>

芳香族氨基化合物是一类很重要的有机中间体，也是精细化工合成重要领域之一，广泛应用于合成染料、农药、医药等。工业合成芳胺的工艺多以芳烃的硝基、亚硝基、氰基、羟基等衍生物为原料进行生产，其中以硝基衍生物还原为工业生产芳胺的主要方法。

1857 年 Perkin 用铁粉还原硝基苯，工业生产苯胺以来，铁粉还原工艺大大促进了染料工业的发展。此法虽然技术成熟，原料易得，工艺简单，但三废量大、收率低、产品质量差，已趋于淘汰。除铁粉还原外，硫化碱还原也是一种较为常见的还原工艺，此工艺反应条件缓和，易于控制，但成本较高，废水量大，污染比较严重。相似的水合肼也有类似的缺点，并且是剧毒物质，操作环境恶劣。而应用催化加氢技术可以避免上述缺点，流程短、质量好、收率高、三废少，有利于大规模工业化生产，近几十年来在国外发展很快，已经基本取代了传统的还原

工艺。国内则由于受氢气来源等某些客观因素影响，应用并不广泛，与国际先进水平也有较大差距。除少数品种外，大多数硝基化合物的还原仍沿用传统的铁粉、硫化碱还原生产工艺。因此，大力推广催化加氢技术具有重大的现实意义。

催化加氢还原分为气相加氢和液相加氢。

### 2.5.2.1 气相催化加氢

气相催化加氢的优点是不需要溶剂，一般在常压或低压下进行，可以采用较廉价的铜催化剂，因此其成本要比液相催化加氢低一些。但气相加氢需要使原料硝基物汽化，而大多数硝基物的沸点较高，只适用于少数硝基化合物，应用范围较窄。

### 2.5.2.2 液相催化加氢

相比之下，液相催化加氢应用范围较广。液相催化加氢技术以其环境友好，产品质量稳定，工艺先进而受到人们重视。

液相催化加氢反应是多相反应，涉及到气-液-固三相，影响因素较为复杂。其基本历程包括：

- (1) 硝基物分子和氢分子扩散到固体催化剂表面
- (2) 二者在催化剂表面发生化学吸附
- (3) 吸附的分子发生化学反应
- (4) 反应产物的解吸
- (5) 反应产物通过扩散离开催化剂表面

其过程可以用图 2.2 来表示：

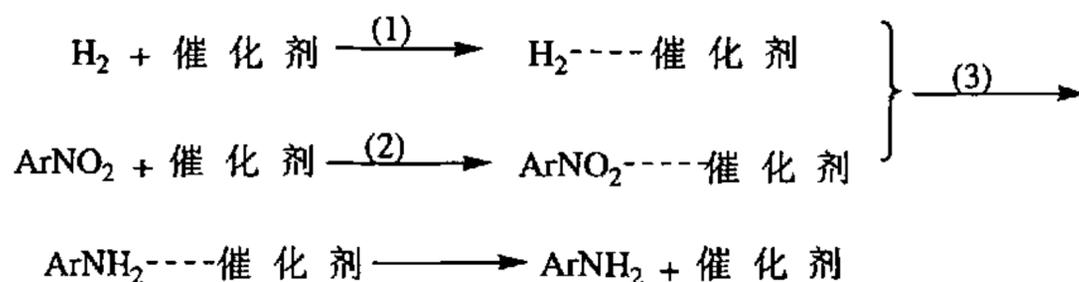


图 2.2 催化氢化基本历程

由于在催化剂表面的加氢还原速度很快，整个反应的控制步骤往往取决于氢气和硝基化合物在催化剂表面的化学吸附速度。因为反应为非均相体系，而且为放热反应，传质、传热和动力学因素对反应有较大影响。

### 2.5.2.3 液相加氢催化剂<sup>[34]</sup>

在硝基物加氢还原中,气相加氢还原品种较少,催化剂选择面较窄,以铜作催化剂居多。例如,苯胺采用 Cu-SiO<sub>2</sub> 负载型催化剂。而液相加氢则品种多、范围广、变动大,故催化剂的种类较多,通常有两种分类方法。

- (1) 按金属的性质分类 可以分为贵金属系和非贵金属系。贵金属系主要以铂、钯为代表,也包括铑、铱、钌、钇、铈等金属。非贵金属系则以镍为主,其次是铜、钼、铬、铁等。
- (2) 按催化剂的制法分类 常见的类型有:还原型金属,如 Pt、Pd、Ni 等,是将金属氧化物用氢还原制得;载体型金属,如 Pt、Pd、Ni、Cu 等,常用的载体有活性炭、微孔硅胶、活性氧化铝等,是将金属的盐溶液浸渍于载体上,分解还原制得;骨架型金属,如骨架镍、骨架铜等,是将上述金属分别与铝一起熔融制成合金,用氢氧化钠溶液将大部分铝溶解而制得;金属硫化物型,如 MoS<sub>3</sub>、PtS、NiS 等,是将硫化氢通入金属盐溶液中生成硫化物沉淀而制得;金属氧化物型,如 PtO<sub>2</sub>、PdO<sub>2</sub>,是将金属氧化物与硝酸钾一起熔融,分解制得。

目前,国内外工业上最常用的加氢催化剂主要以铂、钯、镍为主,几种催化剂各有长短,没有一种催化剂能适用所有的还原反应,即使是贵金属催化剂也不例外。铂/碳、钯/碳是其中的典型代表,虽然活性比非贵金属催化剂,如镍,要高许多,可以在低压甚至常压下进行加氢,但寿命不长,而且容易流失。国外的催化加氢工艺之所以更多地采用贵金属催化剂,主要原因在于国外的贵金属催化剂回收利用技术远远高于国内,从而降低了生产成本。国际上通用的回收方法有两种,一是采用高温煅烧,灰分在高压下与浓盐酸进行反应,可将贵金属转移至溶液中进而回收;二是采用强碱溶液把废催化剂溶解,载体被溶,过滤即得贵金属,主要用于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体。

非贵金属催化剂以镍为代表,特别是骨架镍在化学还原中早有应用。尽管其还原性能不如贵金属催化剂,且存在着容易中毒、使用寿命短、定额消耗大、容易自燃等缺点,但也有来源广、价格便宜等优点。特别是经过改性的骨架镍在很大程度上克服了以上缺点,我国贵金属稀缺、价格昂贵,使用镍催化剂是一个很好

的适应国情的选择。

此外，还有一类近年来新发展起来的加氢催化剂——有机金属络合物。它属于均相加氢催化剂，从而消除了固体催化剂的传质阻力。如  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  作催化剂时可以得到几乎定量的芳胺，而不会影响卤基、烷氧基、乙烯基等取代基。有机金属络合物催化剂具有活性高、选择性好、反应条件温和等优点，但催化剂存在于溶液中，分离回收较困难。为克服这一缺点，近年来提出把有机金属络合物联接到高分子聚合物上，将其制成有机载体型金属络合物催化剂。

#### 2.5.2.4 催化加氢工艺的影响因素

a. 反应物的结构和性质 不同结构的有机物催化加氢的难易程度不同，各种不饱和基团单独存在时的反应活性如下：

叁键 > 芳香族硝基物 > 双键 > 羰基  $\approx$  脂肪族硝基 > 芳香核

加氢难易主要取决于反应物的被还原部分接近催化剂表面活性部位的难易，空间位阻大的化合物会使加氢过程变得困难，甚至使反应物与催化剂表面活性部位不能接触，难以形成活化吸附。

b. 原料纯度 硝化产物中的杂质对催化剂有明显的毒化作用，因此原料纯度越高越好。对于水溶性的硝基化合物在进行加氢还原时，其中无机盐的含量应尽可能控制在 5% 以下。

c. 催化剂的选择和用量 催化剂是影响催化加氢的主要因素，应根据被还原的对象、设备、资源、成本等选择适宜的催化剂。一般来说，反应速度随催化剂浓度的增加而增加，但是当浓度超过一定界限后，反应速度的增长率逐渐缓慢。催化剂的负荷要控制在适合的范围，负荷太小则生产能力降低，负荷过大则容易使反应转化不完全，而且使催化剂的寿命缩短。同时，还要考虑损耗、活性、稳定性及选择性。

d. 混合作用 液相催化加氢常常是气-液-固三相反应，因此传质效果如何对反应速度有重要影响。特别是在用高活性催化剂反应时，化学反应速度比反应物扩散速度快得多，是反应的控制步骤。此外，装料系数是否适当、氢气的空塔速度对反应也有较大影响。

e. 温度和压力 不同催化剂所要求的反应温度有很大差距，一般来说，活性低的

催化剂要求高的反应温度，而活高的催化剂要求较低的反应温度。加氢还原的压力与所选的催化剂也有密切关系，活性越高则压力越低，活性越低则压力越高。因此，选择合适的温度和压力是十分重要的。

- f. 溶剂 在液相加氢中，溶剂起着重要的作用，加入溶剂以改善传质。大致有三种方法：有机溶剂法、用水作溶剂、无溶剂法。有机溶剂法是应用较多的加氢方法，最常用的溶剂有醇类、芳烃、芳胺等；对于含水溶性基团的硝基化合物常用水做溶剂；而无溶剂法则适用于液态或在反应温度下是液态的硝基化合物，但关键是要有良好的传质条件和采用高效的催化剂。

催化剂表面的饱和氢存在着图 2.3 所示的不同形态间的平衡。这些不同形态的活化氢，由吸附的氢分子到氢质子都有可能参加还原反应。

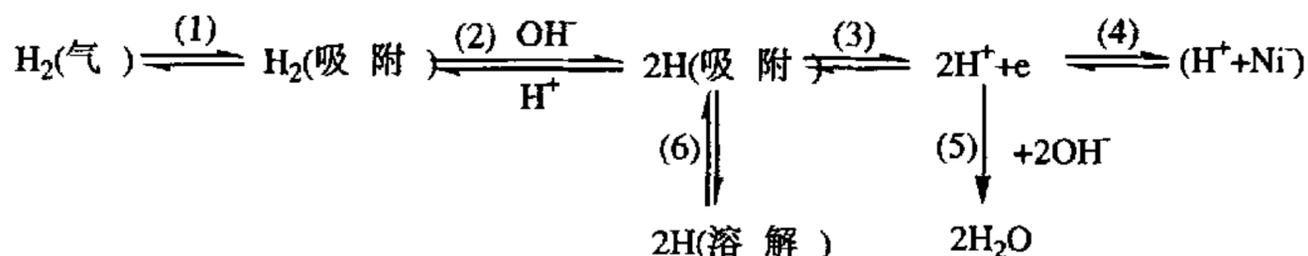


图 2.3 催化加氢时氢的活化形态

从中可以看出，介质的酸碱性和对反应速度有明显的影响。加酸使氢的吸附减弱，平衡向左端移动从而使反应速度下降。加碱则使氢与催化剂的吸附加强，平衡向右端移动，但这时离子化的氢有一部分与碱生成了水，因而也使反应速度下降。因此，在进行液相加氢时，尽可能选用中性介质是有利的。

#### 2.5.2.5 3,4-二甲基硝基苯的低压液相催化加氢

3,4-二甲基硝基苯及类似的简单芳香族硝基化合物的固体催化加氢早有文献报道，有贵金属铂、钯催化剂，也有非贵金属的镍、铜催化剂。贵金属催化剂活性高，可以在低压甚至常压下进行加氢，反应条件温和，适用范围广。镍系催化剂加氢则需要一定压力下进行，反应条件较贵金属催化剂苛刻，适用范围相对要窄。通过对镍系催化剂的改性可以有效地改变其催化性能。

对芳香族硝基化合物的加氢，为大多数人所认可的反应机理如图 2.4:

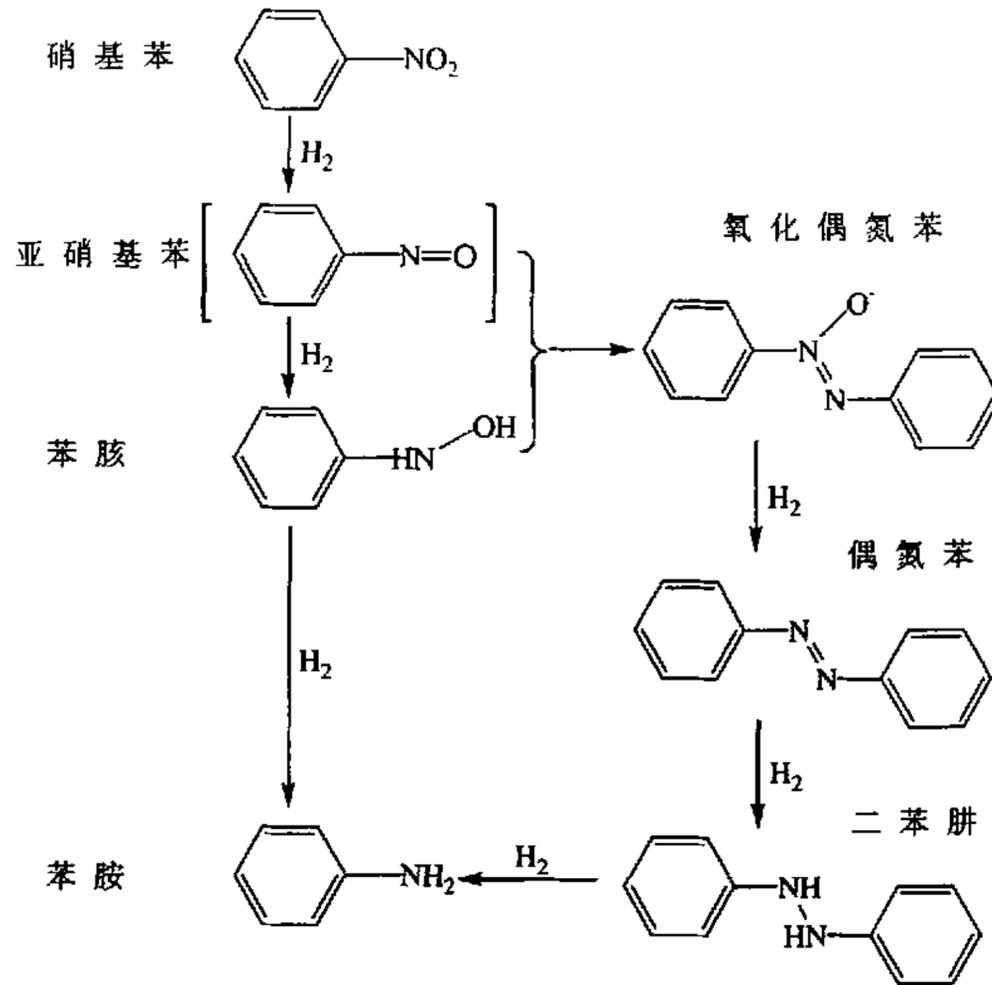


图 2.4 硝基苯加氢还原的途径

可以看出, 尽管加氢过程中可能的中间产物很多, 但只要控制反应的条件, 在大量氢气下可以有效避免歧化反应, 最终产物为胺类化合物。通常加氢理论认为, 芳香族简单硝基化合物的加氢对氢气压力表现为一级, 对反应物浓度则表现为零级, 而温度的影响较为复杂。

考虑到贵金属催化剂的价格昂贵、使用成本高, 对于简单胺类化合物的还原, 镍系催化剂是较理想的选择。在低压条件下, 利用改性镍系催化剂对 3,4-二甲基硝基苯的加氢还原, 无论是减少成本、降低投资, 还是扩大镍系催化剂的应用范围具有一定意义。

### 第三章 邻二甲苯的选择性硝化

#### 3.1 研究思路与内容

3,4-二甲基苯胺的生产,目前国内外的工业化生产方法有两种:对硝基甲苯法和邻二甲苯硝化还原法。相比于对硝基甲苯法,邻二甲苯硝化还原法具有工艺简单、成本低的优点,副产物 2,3-二甲基苯胺作为有用中间体仍可以产生经济效益,是 3,4-二甲基苯胺生产的主要方法。与国外企业相比,国内企业虽然方法相同但工艺水平与国际先进水平有较大差距。硝化步骤采用混酸硝化,硝基邻二甲苯异构体的比例基本在固定范围内波动,无法有选择地提高更有用异构体的比例,并且污染环境。还原步骤则多采用铁粉、硫化碱还原硝基,产生大量三废,与国际先进的催化加氢还原相比差距明显。与当今热门的绿色化学、环境保护的观点背道而驰,并且影响企业的经济效益。

经典的硝化理论认为硝化的控制步骤是硝鎓离子与反应物结合为  $\sigma$  络合物(也称为 Wheland 中间体),机理如图 3.1 所示:

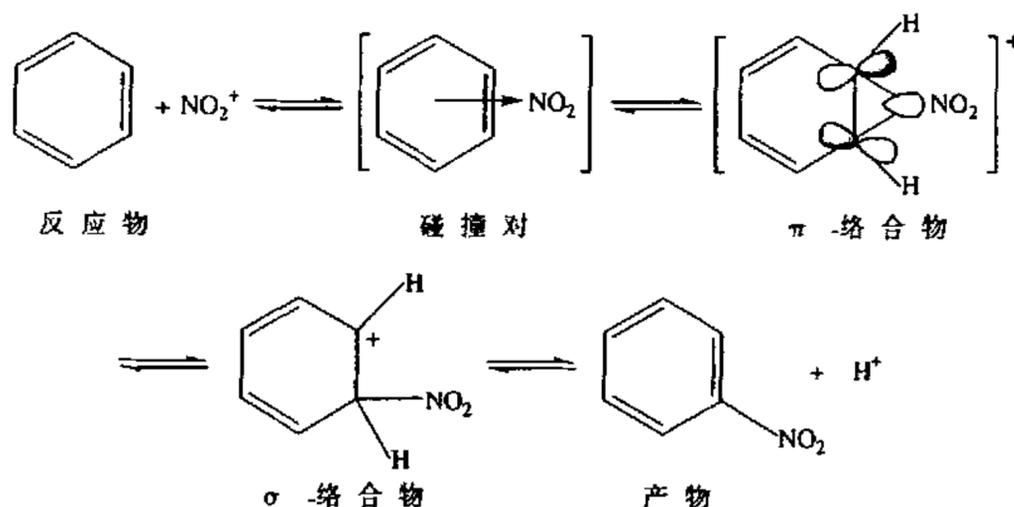


图 3.1 硝化机理

其中生成  $\sigma$  络合物是最慢也是最重要的一步,是反应的控制步骤。生成的  $\sigma$  络合物的形式和稳定性对产物异构体的比例起决定性作用。从诱导效应考虑,  $\sigma$  络合物带有一个正电荷,任何给电基团能使  $\sigma$  络合物稳定因而是致活基团,而吸电基团则使  $\sigma$  络合物不稳定是致钝基团。设 X 为苯环上已有取代基,可以生成以下邻、间、对三种  $\sigma$  络合物的互变异构体,其中只有间位的  $\sigma$  络合物正电荷不能

分布到取代基上。

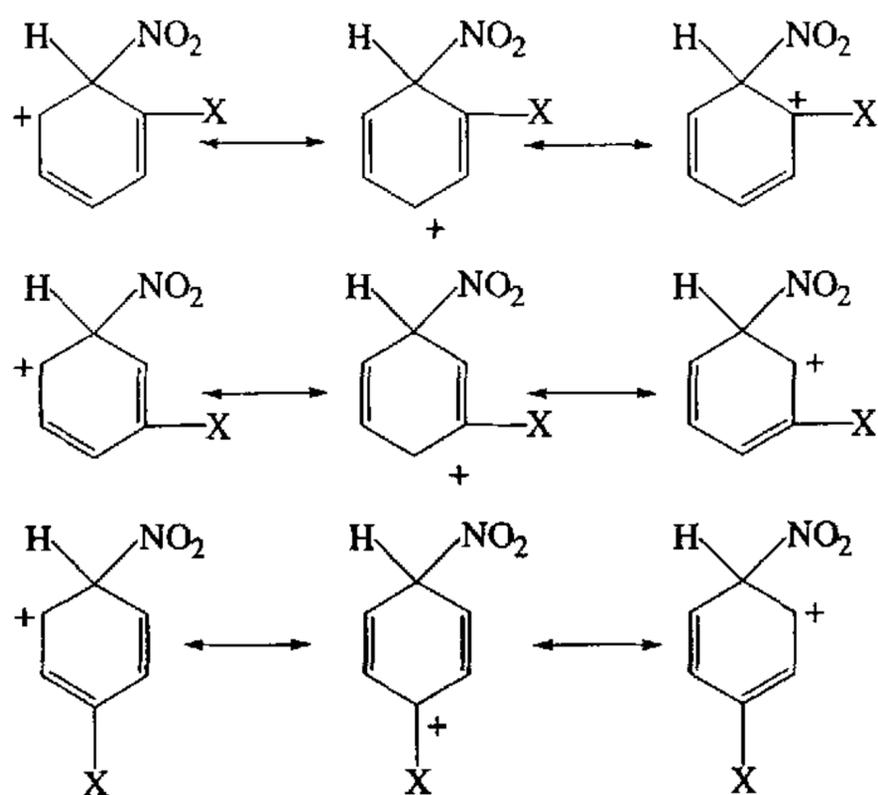


图 3.2 邻、间、对三种  $\sigma$  络合物的互变异构体

当取代基是供电子基时，间位  $\sigma$  络合物能量最高最不稳定，当取代基是吸电子基时则正好相反，间位  $\sigma$  络合物最稳定，因而供电子基是邻、对位定位基而吸电子基是间位定位基。

就邻二甲苯而言，两个甲基的供电子效应使苯环上的电子云密度加大，虽易于进行亲电取代反应，但苯环上四个非甲基取代碳原子分别受到互为邻位的两个甲基的共同影响，各碳原子上电子云密度相近，邻位和对位受进攻的几率差别不大。要改变硝化产物异构体比例即改变  $\sigma$  络合物的比例只能更多地通过改变硝化的外部条件来实现。从文献来看，基本上对邻二甲苯的硝化选择性是利用大基团之间的空间位阻效应或者限制反应物的反应空间来达到硝化的区域选择性。因此，利用空间效应是提高对位硝化产物比例的重要途径，应重点加以研究，并用相类似的活泼芳香族化合物进行验证和对照以探讨其可能的反应规律，希望能对类似化合物的选择性硝化起到借鉴作用。

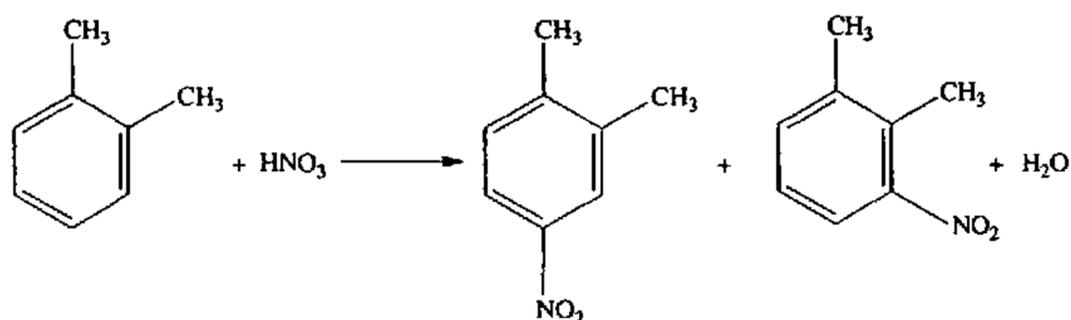
## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验试剂

邻二甲苯 工业品

66%硝酸	AR	浙江省化学试剂公司
发烟硝酸	AR	上海化学试剂公司
浓硫酸	AR	巨化集团公司试剂厂
磷酸 (85%、104%)	自配	
多聚磷酸	CP	上海业联联合化工有限公司
甲苯	AR	杭州化学试剂有限公司
乙苯	CP	上海试剂一厂
异丙苯	CP	上海试剂一厂
氯苯	CP	上海凌峰化学试剂有限公司
邻二氯苯	CP	上海化学试剂公司
硝酸汞	CP	上海化学试剂公司
无水硫酸钙	CP	上海泗联化工厂
硫酸镍铵	AR	上海恒信化学试剂有限公司

### 3.2.2 反应式



### 3.2.3 选择性硝化

#### 3.2.3.1 混酸硝化

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.4mol (42.4g) 邻二甲苯, 取 66%硝酸 0.42mol 与 98%浓硫酸 0.48mol 混合搅拌均匀, 搅拌下, 用滴液漏斗在 20℃以下滴加混酸。滴加完毕后, 继续搅拌 2 小时。产物在分液漏斗中静止分层, 分出上层有机层, 然后经过水洗、碱洗、水洗, 产品用气相色谱分析。

#### 3.2.3.2 乙酸酐中硝化

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯, 加入 0.2mol97%乙酸酐搅拌均匀, 控温在 20℃, 用滴液漏斗滴加 95%的发烟硝酸 0.22mol。滴加完毕,

继续搅拌 2 小时。反应液用大量水稀释，然后用分液漏斗分出下层黄色不透明有机相，再经过水洗、碱洗、水洗得到产品，用气相色谱分析。

### 3.2.3.3 磷酸的硝化选择性

磷酸的选择硝化性有多种文献报道，对其做了重复。在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯，不同浓度不同用量的硝酸和硫酸，分别与 85% 和 104% 的磷酸混合搅拌均匀，用滴液漏斗在文献温度下滴加，滴加完毕，继续搅拌 2 小时。反应液分液漏斗中静止分层，分出有机相，水洗、碱洗、水洗得到产品，用气相色谱分析。

### 3.2.3.4 汞盐的硝化选择性

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯、1mol 99% 冰醋酸和 0.01mol (3.24g) 硝酸汞搅拌均匀，升温至 55℃，硝酸汞溶解，用滴液漏斗滴加入 0.2mol 95% 的发烟硝酸，控温 55℃。产物用大量水稀释，并用分液漏斗分出有机相，再水洗、碱洗、水洗得到产品，气相色谱分析。

### 3.2.3.5 硅藻土的硝化选择性

取 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯加入 250ml 的三口烧瓶中与 20ml 乙酸酐混合均匀，加入 5g 硅藻土，在 20℃ 下滴加 95% 硝酸 0.22mol。完毕，继续 20℃ 下搅拌 2 小时。反应液减压抽滤分出硅藻土，滤液用水洗、碱洗、水洗分出有机相，气相色谱分析产品。

### 3.2.3.6 无水石膏的硝化选择性

无水石膏（无水硫酸钙）是多孔疏松性物质。根据美国专利取 0.2mol 邻二甲苯与 21.3g 无水石膏混合发现反应物基本被无水石膏所吸收，成泥状物，难以搅拌反应。后增加邻二甲苯的用量至 0.4mol，用 0.046mol 95% 发烟硝酸滴液漏斗滴加反应，温度 25℃。滴加完，继续搅拌 16 小时。产物减压抽滤，滤液水洗、碱洗、水洗至中性，气相色谱分析。

### 3.2.3.7 硫酸镍铵的硝化选择性

根据文献，取 0.01mol 邻二甲苯溶于 100ml 氯仿中，加入 0.01mol (3.95g) 硫酸镍铵，滴液漏斗滴加 66% 硝酸 0.01mol，室温下搅拌反应。产物减压抽滤，滤液用气相色谱分析。

### 3.2.3.8 磷酸浓度对反应的影响

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯, 分别用 85%、104% 和 110.4% 的磷酸与 95% 发烟硝酸 0.22mol、98% 浓硫酸 0.098mol 混合搅拌均匀, 用滴液漏斗在 19-22℃ 下滴加混酸, 完毕, 继续搅拌 2 小时。反应液在分液漏斗中静止分层, 分出有机相, 水洗、碱洗、水洗得到产品, 用气相色谱分析。

### 3.2.3.9 多聚磷酸用量对反应的影响

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯, 95% 发烟硝酸 0.22mol、98% 浓硫酸 0.098mol 分别与 0.1、0.2、0.3mol 多聚磷酸混合均匀, 在 20℃ 下滴加混酸, 完毕, 继续搅拌 2 小时。反应液在分液漏斗中静止分层, 分出有机相, 水洗、碱洗、水洗至中性, 用气相色谱分析其结果。

### 3.2.3.10 硫酸对反应的影响

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯, 0.2mol 多聚磷酸、95% 发烟硝酸 0.22mol 分别与 0mol、0.098mol 和 0.2mol 的 98% 浓硫酸混合, 20℃ 滴加硝化, 完毕, 继续搅拌 2 小时。反应液在分液漏斗中静止分层, 分出有机相, 水洗、碱洗、水洗至中性, 用气相色谱分析其结果。

### 3.2.3.11 温度对反应的影响

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯, 用 0.2mol 多聚磷酸、0.22mol 95% 发烟硝酸的混酸分别在 0-50℃ 之间以 10℃ 为间距进行平行实验。反应液在分液漏斗中静止分层, 分出有机相, 水洗、碱洗、水洗至中性, 气相色谱分析其结果。

### 3.2.3.12 多聚磷酸用量对硝磷混酸硝化选择性的影响

在 250ml 的三口烧瓶中加入 0.2mol (21.2g) 邻二甲苯, 在 20℃ 下, 分别用 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 和 0.6mol 多聚磷酸与 0.22mol 95% 发烟硝酸混合, 进行滴加硝化, 完毕, 继续搅拌 2 小时。反应液在分液漏斗中静止分层, 分出有机相, 经水洗、碱洗、水洗得到产品, 用气相色谱分析结果。

### 3.2.3.13 多聚磷酸对甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯、邻二氯苯硝化选择性对照

分别取 0.2mol 甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯和邻二氯苯, 在 250ml 三口烧瓶中滴加 0.2mol 多聚磷酸和 0.22mol 95% 发烟硝酸的混酸, 完毕, 继续搅拌 2 小时。

反应液在分液漏斗中静止分层，分出有机相，经水洗、碱洗、水洗得到产品。为观察多聚磷酸的选择性，同样用硝硫混酸在相对应的条件下对甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯和邻二氯苯进行了对比硝化。产品经水洗、碱洗、水洗后，用气相色谱进行分析。

#### 3.2.4 3,4-二甲基硝基苯与 2,3-二甲基硝基苯的分离

由于 3,4-二甲基苯胺和 2,3-二甲基苯胺的沸点比两者硝基物的沸点更为接近，并且胺类易与水形成共沸，因此选择在硝基化合物阶段将两者分离，再进行加氢。

在 500ml 三口烧瓶中，真空度约  $9.3 \times 10^{-4}$ MPa，精馏硝基化合物，控制回流比约为 10:1。根据顶温的变化分别接受轻馏分、2,3-二甲基硝基苯、混合段馏分和 3,4-二甲基硝基苯。用气相色谱分析 3,4-二甲基硝基苯纯度达 99.7%，产物用于催化加氢还原。

#### 3.2.5 3,4-二甲基硝基苯的分析

取 0.4ml 产品加入 10ml 容量瓶中用无水乙醇（分析纯）稀释至 10ml，摇匀。用 10 微升微量进样器进样，气相色谱分析。

仪器：102-G 气相色谱仪，氢离子火焰检测器，CDMC-1CX 色谱数据处理机。色谱条件：色谱柱长 0.8 米，内径 1.5 毫米不锈钢螺旋柱，以 1% 聚乙二醇-20M+1%KOH/301 釉化担体（100-120 目）为柱填充物。

操作条件：氮气 12ml/min，氢气 70ml/min，空气 500ml/min；柱温 100℃，气化温度 240℃，灵敏度 1000，衰减 1/8，纸速 120mm/h，进样量 1 微升。

在上述条件下，气相色谱的分离效果如附录 2 所示。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 选择性硝化方法比较

邻二甲苯的选择性硝化有不同方法，根据文献报道，进行了实验，并且与混酸硝化、乙酸酐中硝化做了比较，结果如表 3.1 所示：

表 3.1 不同硝化方法的选择性比较

实验序号	方法	文献 (o/p)	实验值(o/p)
1	混酸	约 55/45	54/44
2	乙酸酐	—	35/47
3	磷酸 (85%)	47/53	45/53
4	磷酸 (104%)	35.5/64.5	34/65
5	硝酸汞	1/3	19/77
6	硅藻土	—	34/49
7	无水石膏	32/68	34/48
8	硫酸镍铵	12/88	无产品

注: o/p 为硝化产物邻位/对位异构体之比

### 3.3.1.1 混酸硝化

混酸硝化是传统的硝化方法,其中硝硫混酸硝化是最为经典和有效的硝化方法。文献报道,硝硫混酸硝化邻二甲苯,邻位/对位的异构体比例约为 55/45,随着硝酸、硫酸和水三者之间比例的不同和反应温度的不同而在一定范围内波动。但波动范围不大,邻位产品始终处于优势地位,实验值与文献基本吻合。

邻二甲苯由于受两个甲基的共同影响,邻位和对位碳原子的电子云密度增加并且相差并不大,硝鎓离子的进攻很难表现出大的差异,而由混酸生成的硝鎓离子的反应能力很强,对邻二甲苯这样活泼的芳烃化合物硝化,在各个碳原子上的进攻速度快、差别小,导致硝化产物的选择性不高。特别是在邻二甲苯的硝化中,在带有甲基的碳原子上最初发生大量的积位硝化,对产物异构体的分布有很大影响,这一点 P.C.Myhre 教授曾有过出色地证明<sup>[55]</sup>。在混酸硝化的酸性条件下,积位硝化生成的 Wheland 中间体没有进一步的亲核捕获而发生硝基的邻位重排,得到邻位的硝化产物。这就说明了为什么混酸硝化产物中邻位异构体的比例较对位高,不光是邻位和对位硝化的竞争,而是邻位加上积位硝化与对位硝化的竞争。

### 3.3.1.2 乙酸酐中硝化

邻二甲苯在乙酸酐中硝化,硝化剂实际上是乙酸酐与浓硝酸反应生成的硝酸乙

酰，乙酸酐既做溶剂又可以与反应生成的水反应生成乙酸，保证了反应在无水条件下进行。而且反应在均相条件下进行，没有传质阻力，乙酸和乙酸酐可以方便地回收。

硝化的结果如表 3.1 所示，对位产品比例大约为 47%，与硝硫混酸硝化的结果相近，而邻位产品的比例则只有 35%，同时在气相色谱中有一不明物质的峰出现。根据文献考虑到积位硝化的存在，该物质有可能是 4-乙酰氧基邻二甲苯。与硝硫混酸相似，硝酸乙酰也是强硝化剂，很容易克服反应的能量壁垒，对活泼芳烃的碳原子进攻快而且差别不大，加上邻二甲苯环上甲基邻、对位碳原子的电子云密度相近，因此硝化选择性不强。与混酸不同是，在形成积位硝化 Wheland 中间体后由于乙酸酐中存在大量的乙酸负离子，很大一部分积位硝化形成的 Wheland 中间体被乙酸负离子捕获形成 1,4-环己二烯的化合物，进而脱去亚硝酸成为 4-乙酰氧基邻二甲苯。

### 3.3.1.3 磷酸的硝化选择性

在混酸中加入适量的磷酸，可以增加对位异构体的比例，磷酸的作用可能是使硝化活泼质点有所改变。分别根据日本和德国专利在混酸中添加不同浓度（85% 和 104%）的磷酸，进行了实验，结果与专利报道基本吻合。磷酸对邻二甲苯的硝化选择性的确有一定作用。特别是采用较高浓度磷酸的德国专利，可以使对位硝化产品达到 65% 左右的比例，说明磷酸的浓度对于硝化的选择性有较大的影响。

一般认为，磷酸的位阻在改变邻二甲苯硝化产物异构体比例可能起了关键作用。磷酸分子的体积比较大，它与混酸生成的硝鎓离子形成溶剂化的硝鎓离子或紧密离子对，进而以离子对的形式硝化邻二甲苯，由于离子对的体积比硝鎓离子大许多，从而降低了硝鎓离子对邻位包括积位的进攻几率。也可能是硝酸在硝化邻二甲苯时由氢键与磷酸形成环状物过渡态，如图 3.3 所示，利用磷酸和环状物的空间位阻抑制硝鎓离子对邻位的进攻。无论那种解释，基本可以认为磷酸的硝化区域选择性来自其较大的空间位阻。

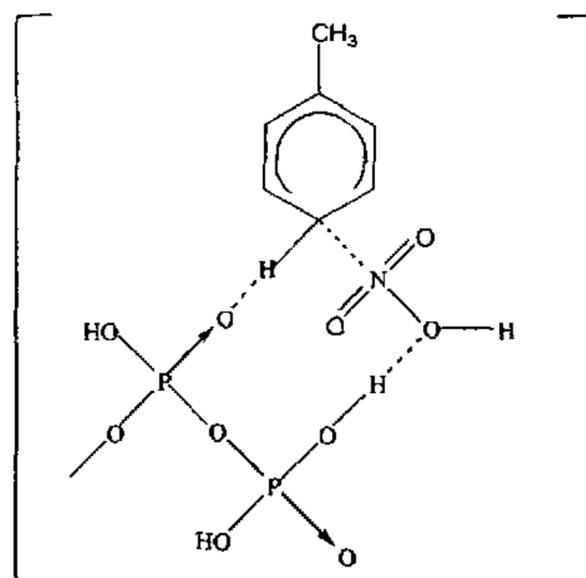


图 3.3 环状物过渡态

#### 3.3.1.4 汞盐的硝化选择性

汞盐、铊盐都是剧毒的金属盐,它们与芳烃类化合物容易形成金属有机化合物,并且可能是汞、铊原子的体积较一般的金属大得多,它们的金属有机化合物多以对位为主。利用这一特点,以硝基取代金属盐可以获得较多量的对位产物。已经有人成功地进行了证明,并且指出取代金属盐的不是硝基而是亚硝基,进而氧化为硝基化合物<sup>[44]</sup>。通过实验发现其硝化选择性很高,甚至可以达到 77%。但汞盐的剧毒性限制了其实际应用价值。

#### 3.3.1.5 硅藻土的硝化选择性

在乙酸酐中利用硅藻土等物质催化硝化邻二甲苯,硝化环境与乙酸酐、硝酸硝化相似,其硝化选择性很大程度上可能来自于硅藻土等固体酸分子筛的多孔性结构限制了硝鎇离子的进攻位置。但不同的反应物分子,大小并不相同,与硅藻土等固体酸分子筛孔径的匹配程度对于硝化的选择性影响较大,特别是在强硝化剂的进攻下,很容易被无选择地硝化。实验结果显示,在硅藻土存在下硝化结果与乙酸酐、硝酸硝化相近,对位产品有略微上升而邻位则基本相同,同时有一小峰出现。可以推测其硝化过程基本与硝酸乙酰相同,硅藻土的硝化选择性并不明显。

#### 3.3.1.6 无水石膏的硝化选择性

美国专利报道邻二甲苯用浓硝酸在无水石膏存在的情况下硝化 16 小时,对位产品可达 68%,无水石膏可以在高温下回收利用。对其进行了重复,结果发现邻二甲苯被疏松的无水石膏吸收成泥状难以搅拌反应,在投入加倍量的邻二甲苯后才能进行反应。产品经分析邻位比例相差不多,对位则只有 48%。其选择性可能

在于无水石膏是疏松性物质利用它的孔径来限制硝化的位置。

### 3.3.1.7 硫酸镍铵的硝化选择性

有文献报道在氯仿中硫酸镍铵存在下硝酸硝化微量反应物，对位比例可达 88%。重复实验，反应无产品。

### 3.3.1.8 小结

通过对实验探索，发现硅藻土、无水石膏和硫酸镍铵均存在一定问题，只有磷酸和硝酸汞作催化剂的方法有较好硝化选择性。其中硝酸汞的对位选择性很高，但汞盐剧毒，其后处理是一个非常棘手的问题。而磷酸虽然也有废酸的处理问题但没有剧毒性可以通过回收加以利用。相比较而言，更具有实用价值，因而作为主要的方法加以研究。

### 3.3.2 磷酸浓度对反应的影响

通过对德国和日本专利的实验结果比较，发现不同的磷酸浓度对于异构体的比例变化有较大的影响。因此，采用 85%、104%和 110.4%浓度的磷酸在相同的条件下进行硝化，对不同浓度磷酸硝化的选择性做了比较，结果如下：

表 3.2 磷酸浓度对反应的影响

序号	磷酸浓度	邻位 (%)	对位 (%)
1	磷酸 (85%)	41	58
2	磷酸 (104%)	34	65
3	多聚磷酸 (110.4%)	29	70

注：反应条件为 20℃，95%硝酸 0.22mol、98%浓硫酸 0.098mol

和不同浓度磷酸，时间 2 小时

由表 3.2 可以看出，磷酸的浓度对硝化的选择性有较大的影响。随着磷酸浓度的增加，对位硝化产品明显增加。在多聚磷酸条件下可以达到对位 70%的比例，比硝硫混酸硝化有了较大幅度提高。

多聚磷酸是三个磷酸分子脱去两分子水而形成的大分子，有与磷酸相类似的性质，并且易吸水潮解。浓度越高的磷酸越接近于多聚磷酸，与硝鎓离子形成离子对或环状物几率也越大，从而增加了空间位阻，导致硝鎓离子更多地进攻邻二甲苯的对位。而且多聚磷酸的吸水性保证了反应生成的水能尽量地被除去，使反应

能顺利地进行。

### 3.3.3 多聚磷酸用量对反应的影响

由前面实验发现,采用多聚磷酸作催化剂选择性硝化效果要比相对低浓度的磷酸要好,这一方面是由于浓度大,形成离子对或环状物几率也大,另一方面形成的离子对或环状物体积也越大。进而对多聚磷酸的用量对硝化选择性的影响进行了考察,分别在相同条件下做了 0.1、0.2、0.3mol 三个平行实验,结果如下:

表 3.3 多聚磷酸用量对反应的影响

序号	多聚磷酸用量 (mol)	实验值 (o/p)	总收率 (%)
1	0.1	36/63	99.34
2	0.2	27/72	92.72
3	0.3	26/73	75.50

注:反应条件为 20℃, 95%硝酸 0.22mol、98%浓硫酸 0.098mol

和不同用量的多聚磷酸,时间 2 小时

由表 3.3 中可以看出,随着多聚磷酸用量的增加,对位硝化产品的比例也随之上升,收率则随之降低。多聚磷酸的用量越多,硝硫混酸产生的硝鎓离子与多聚磷酸形成离子对或环状物的几率就越大,对邻二甲苯硝化时的选择性也越大,对位产物的比例得到提高。因此,用多聚磷酸作催化剂较合适的比例应该是多聚磷酸与邻二甲苯以 1:1 的比例投料,既有较高的选择性,又有较好的收率。

### 3.3.4 硫酸对反应的影响

在以上实验中,均采用了德国专利所采用的硝酸、硫酸、磷酸的混酸体系,其中硫酸仅是起了脱水促进硝鎓离子形成的作用。考虑到多聚磷酸也有一定的脱水作用以及方便废酸的处理,对硫酸的用量对硝化选择性的影响进行了考察。结果如表 3.4 所示:

表 3.4 硫酸对反应的影响

序号	硫酸用量 (mol)	实验值 (o/p)	总收率 (%)
1	0	23/76	95.36
2	0.098	27/72	92.72
3	0.2	38/61	73.18

注：反应条件为 20℃，95%硝酸 0.22mol、多聚磷酸 0.2mol

和不同用量的浓硫酸，时间 2 小时

由表 3.4 中可以看出，硫酸用量为 0 和 0.098mol 时有较好的对位选择性和收率，但当硫酸与邻二甲苯的摩尔比为 2:1 时，对位选择性和收率均下降。可能是浓硫酸用量的增多溶解了部分产品导致收率下降。至于对位选择性的下降，可能是硫酸用量的增多促使硝酸更快更多地生成硝鎓离子并立即与邻二甲苯反应，而来不及与多聚磷酸形成离子对或环状化合物以增加硝化选择性。事实上硝鎓离子与多聚磷酸形成的离子对或环状化合物并不很稳定，在长时间放置或较高的反应温度下均易逸出红褐色的二氧化氮，说明它们之间的键合力很弱，很容易受硫酸用量的影响。此外，在无硫酸的情况下多聚磷酸能进行正常硝化表明多聚磷酸也有将硝酸脱水生成硝鎓离子并结合为离子对或环状化合物进行反应的能力。

由此，认为多聚磷酸可以替代浓硫酸脱水并进行反应，同时可以吸收反应生成的水，保证反应在无水条件下进行。由于硝酸基本被反应完全，废酸以多聚磷酸为主，简化了废酸处理。

### 3.3.5 温度对反应的影响

根据前面的实验，硝酸和多聚磷酸的混酸硝化可以达到比文献报道的硝、硫、磷混酸更高的选择性，而且发现温度对于硝化的结果也有一定的影响。因此，在相同条件下对于不同的温度因素加以考察，结果如图 3.4:

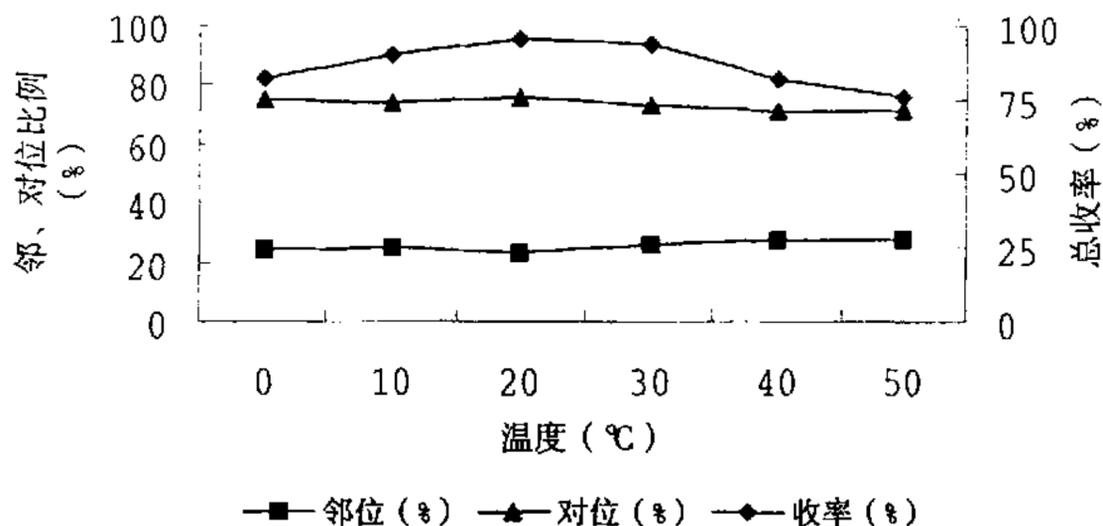


图3.4 温度对多聚磷酸硝化选择性的影响

注：反应条件为 95%硝酸 0.22mol 和多聚磷酸 0.2mol，时间 2 小时

由图 3.4 可以看出温度因素对硝化的选择性没有很大的差异，但对反应的收率有一定影响。总的来说，随着温度的降低，有利于对位异构体的生成，而温度较高则产物邻/对比上升。这一方面是由于在较高温度下硝鎓离子与多聚磷酸的离子对或环状物容易离解，另一方面是由于高温下硝鎓离子的内能较低温大，对邻二甲苯的亲电进攻更快而降低了选择性。

与硝化的选择性相比，反应的收率受温度的影响更大一些，呈中间高两边低，在 20°C 左右反应的收率和选择性为最佳。在较高温度下反应，可能是由于二氧化氮的逸出导致硝化不完全和混酸对有机物的溶解增大，所以在超过 30°C 时，硝化收率有所下降。而在低温下的收率降低则更有可能是由多聚磷酸的传质问题引起的。在实验中发现多聚磷酸的粘度较大，并且随温度变化很大，在 20°C 以上搅拌反应问题不大，20°C 以下多聚磷酸有结块的现象，搅拌反应阻力开始变大，越接近 0°C 结块现象越严重，往往是一大块的多聚磷酸与有机相反应，混酸与有机相不能充分接触，有可能使硝化不完全，从而降低了收率。因此，反应以常温 20°C 左右为宜。

### 3.3.6 多聚磷酸用量对硝磷混酸硝化选择性的影响

前面实验对有硫酸存在的情况下多聚磷酸用量的影响进行了考察。对于改用多聚磷酸做脱水剂和催化剂的情况，是否有必要增加其用量来保证硝酸的脱水和硝化的选择性，也做了相关实验，数据如表 3.6 所示：

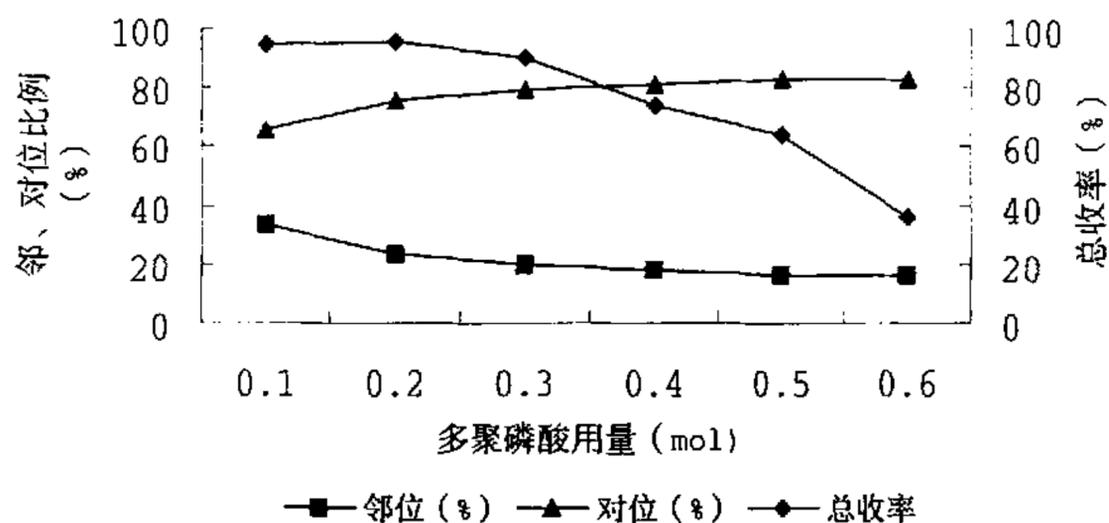


图3.5 多聚磷酸用量的影响

注：反应条件为 20℃，95%硝酸 0.22mol 和不同用量多聚磷酸，时间 2 小时

实验结果表明，多聚磷酸用量的影响与有硫酸存在的情况下相类似。在相对低用量的情况下有较高的收率，随着多聚磷酸用量的增加，收率有所下降。而对位硝化的选择性则因为更多的多聚磷酸的加入使硝鎓离子更多地以大基团的形式进行硝化，而有一定上升，最高可达到 83% 的比例。但较低的收率使选择性的提高变得意义不大。通常情况下，以 1:1 的比例加入的多聚磷酸完全可以达到脱水和选择性硝化的双重目的，并且有较高的收率。

### 3.3.7 多聚磷酸对甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯、邻二氯苯硝化选择性对照

通过对多聚磷酸对邻二甲苯硝化选择性的探讨，认为其选择性主要是由于多聚磷酸的位阻效应所致，但是否对相类似的活泼芳香族化合物有类似的作用，对于推测其可能的机理有很大帮助。由此，选取了甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯、邻二氯苯分别在相类似的条件下进行了硝化选择性对照。实验结果如下表所示：

表 3.7 甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯、邻二氯苯硝化选择性对照

序号	反应物	文献(o/p) *	混酸(o/p)	多聚磷酸(o/p)
1	甲苯	62/35	45/44	35/59
2	乙苯	—	44/49	33/62
3	异丙苯	—	24/68	20/74
4	氯苯	34/66	38/61	39/60
5	邻二氯苯	7/93	12/87	11/86

\* 表示文献值为混酸硝化结果

通过硝硫混酸与多聚磷酸、硝酸的混酸硝化结果的比较,从表 3.7 可以看出对于烷基取代苯,多聚磷酸和硝酸的混酸硝化具有一定的硝化选择性。甲苯、乙苯、异丙苯硝化的对位产物都有不同程度的上升,说明多聚磷酸的位阻效应起了一定的作用。当然由于本身取代基的不同,它们硝化产物的比例和变化程度也不相同。乙苯的乙基比甲苯的甲基大,从而就从空间上抑制了硝鎓离子对取代基邻位的硝化,而异丙基更为庞大,使得即使用传统的硝硫混酸进行硝化,它的对位产品也能达到 68%。从对位产品比例提高的幅度来看,甲苯、乙苯、异丙苯分别提高了 15%、13%和 6%。可能的解释是随着取代基的加大,多聚磷酸和硝鎓离子形成的离子对或环状物对反应物的进攻阻力变大,以致不仅难以硝化邻位甚至连对位的硝化也变得困难,而更多地以硝鎓离子的形式进行硝化。因此,多聚磷酸作催化剂进行硝化以提高选择性对甲基等较小的基团有较好的效果,而对于多碳的烷基则影响较小,因为其烷基的体积,对位硝化产物本身就有较高的比例。

氯苯和邻二氯苯则与烷基取代苯不同,实验结果显示多聚磷酸对氯苯和邻二氯苯的硝化选择性没有多大影响,与硝硫混酸硝化相当。氯原子的电负性较碳原子大,从诱导效应考虑是强吸电子基,使苯环上的电子云密度下降是致钝基团,但由于氯原子有未共用电子对,共轭效应又使氯苯和邻二氯苯的邻对位  $\sigma$  络合物的稳定性增加是邻对位定位基。因此氯苯和邻二氯苯硝化的活泼性不如烷基取代苯,这一点从氯苯和邻二氯苯的硝化温度就可以说明。之所以多聚磷酸对它们没有选择性,一方面可能是由于氯原子比较大,与多碳烷基相似多聚磷酸和硝鎓离子的离子对或环状物硝化阻力大,另一方面可能是氯原子对芳环亲电取代反应的致钝作用,较高的反应温度使得多聚磷酸和硝鎓离子的离子对或环状物发生分解而以硝鎓离子的形态进行硝化。

### 3.3.8 小结

通过实验发现,空间效应能有效地改变邻二甲苯硝化产物的异构体比例,是目前最有效的方法。空间效应的利用有两条途径:一是增大硝化进攻试剂的体积,二是限制邻二甲苯能被硝化的位置。

增大硝化进攻试剂的体积相对简单易行而且有效。汞盐和铊盐由于其毒性有所

限制，而磷酸则有很强的可行性。通过实验证明，利用高浓度的多聚磷酸作催化剂和脱水剂可以有效提高邻二甲苯硝化的对位选择性，异构体比例最高可以达到83%。浓度越高的磷酸对硝化的选择性越大，多聚磷酸作为催化剂和脱水剂对邻二甲苯及相类似的烷基取代芳香族化合物的硝化有较好的区域选择性，主要是依靠其较大的体积通过空间位阻效应来实现的。温度对多聚磷酸催化硝化的影响则更多地表现在传质而非反应本身。多聚磷酸对于氯苯和邻二氯苯没有明显的选择性则主要由于它们取代基性质的不同、反应条件的差异而引起的。

而利用硅藻土等多孔性物质硝化的结果并不理想，可能是分子孔径的差异导致的，也可能是邻二甲苯未能进入孔隙便被硝化。

## 第四章 3,4-二甲基硝基苯的低压液相催化加氢

### 4.1 研究思路与内容

催化加氢还原芳香族硝基化合物由来已久，特别是在无选择性加氢的情况下，贵金属和非贵金属催化剂均能很好地将其还原为胺类化合物。所不同的是贵金属催化剂加氢条件温和、效果好、适用范围宽，而非贵金属催化剂适用范围相对要窄、加氢条件较贵金属高，但其具有价格上的优势，在进行改性后性能可以有很大改进，因而被广泛应用。在国内贵金属催化剂资源稀少、价格昂贵、使用成本高，非贵金属催化剂有广阔的应用前景。

液相固体催化加氢涉及到气-液-固三相，影响还原速率的因素是复杂的，概括起来大致为两个方面：

- (1) 气-液-固三相之间的传质，包括搅拌速度、溶剂粘度等；
- (2) 化学动力学因素，包括催化剂的作用、化合物的结构等。

一般而言催化剂表面的加氢还原速度很快，整个反应的控制步骤往往取决于反应物的化学吸附速度。又可分为两种情况，一种是氢的化学吸附是控制步骤，另一种是反应物的化学吸附是控制步骤。

加氢还原的速率是由物理传质和化学动力学的综合影响决定的。物理传质的影响在氢气压力足够大的情况下主要为搅拌速率。化学动力学因素来讲，主要包括催化剂的种类和用量、温度、压力、反应物浓度等。在不考虑物理传质影响的情况下，采用相同的催化剂和用量以消除催化剂对反应的影响，化学动力学的速率方程可由下式简化表述：

$$v=kP^aC^b$$

其中  $k=k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$  为反应速率常数，仅为温度的函数

P 为反应压力      C 为反应物浓度

通过分别固定压力改变浓度和固定浓度改变压力，可以分别考察浓度和压力对反应速率的影响。温度对反应速率的影响则更为复杂，不仅影响反应速率常数 k

而且与催化剂的性能和溶剂的分压密切相关。

3,4-二甲基硝基苯作为简单的芳香族硝基化合物可以很容易地被贵金属或非贵金属催化剂还原为胺类化合物。而用改性镍催化剂在接近贵金属加氢压力的情况下进行加氢,其可行性和动力学值得研究。因此,准备采用自制的改性镍系催化剂在接近贵金属催化剂反应条件的低压下进行加氢,通过对浓度、温度、压力、溶剂和搅拌等因素的观察,研究改性镍系催化剂的加氢动力学,进而推测和讨论低压下镍系催化剂的反应。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验试剂

氢气 工业品 (含量  $\geq 99.5\%$ ) 杭州电化集团公司

改性镍催化剂 自制

7%钯/碳催化剂 自制

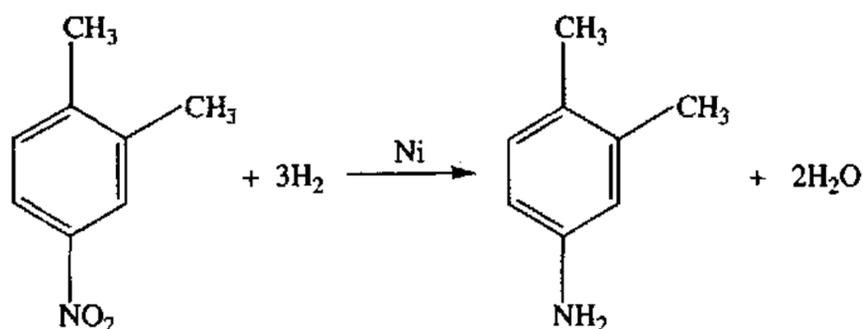
乙醇 工业品

正丁醇 AR 上海化学试剂公司

乙二醇 AR 江苏三木集团化工厂

3,4-二甲基硝基苯 精馏自制 (99.7%)

### 4.2.2 反应式



### 4.2.3 液相催化加氢

#### 4.2.3.1 搅拌速率对反应的影响

取 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol (15.1g) 溶于 150ml 乙醇中,将溶液投入加氢釜中。用少量乙醇将事先称量好的催化剂约 1 克冲入反应釜中,迅速通入氢气置换

釜中气体三次，再次通入氢气并升温至 60℃。在 60℃下分别改变搅拌转速,观察 0.3-0.2MPa 压力下降所需的时间。

#### 4.2.3.2 温度对加氢的影响

取 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol (15.1g) 溶于 150ml 乙醇中，将溶液投入加氢釜中。用少量乙醇将事先称量好的催化剂约 1 克冲入反应釜中，迅速通入氢气置换釜中气体三次，再次通入氢气至一定压力并升温至一定温度。稳定后，观察压力表的变化，在一定压力范围内不断补充氢气，以 10℃为间距逐步升温并记录数据，至压力表读数不再变化，反应完毕。用余压将 3,4-二甲基苯胺的乙醇溶液压出，气相色谱进行分析。

#### 4.2.3.3 压力对加氢的影响

取 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol (15.1g) 溶于 150ml 乙醇中，将溶液投入加氢釜中。用少量乙醇将事先称量好的催化剂约 1 克冲入反应釜中，迅速通入氢气置换釜中气体三次，再次通入氢气至一定压力并升温至 80℃温度。稳定后观察压力变化，在 0.3-0.1MPa 范围内记录数据并不断补充氢气，至压力表读数不再变化，反应完毕。用余压将 3,4-二甲基苯胺的乙醇溶液压出，气相色谱进行分析。

#### 4.2.3.4 浓度对加氢的影响

分别取 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol (15.1g) 和 0.2mol (30.2g) 溶于 150ml 乙醇中，将溶液投入加氢釜中。用少量乙醇将事先称量好的催化剂约 1 克冲入反应釜中，迅速通入氢气置换釜中气体三次，再次通入氢气至一定压力并升温至 80℃。稳定后观察压力变化，在 0.3-0.1MPa 范围内记录数据并不断补充氢气，至压力表读数不再变化，反应完毕。用余压将 3,4-二甲基苯胺的乙醇溶液压出，气相色谱进行分析。

#### 4.2.3.5 溶剂对加氢的影响

取 3,4-二甲基硝基苯 0.2mol (30.2g) 溶于 150ml 正丁醇中，将溶液投入加氢釜中。用少量乙醇将事先称量好的催化剂约 1 克冲入反应釜中，迅速通入氢气置换釜中气体三次，再次通入氢气至一定压力并升温至一定温度。稳定后观察压力变化，在 0.3-0.1MPa 范围内记录数据并不断补充氢气，至压力表读数不再变化，反应完毕。用余压将 3,4-二甲基苯胺的乙醇溶液压出，气相色谱分析。

而乙二醇对 3,4-二甲基硝基苯则溶解度不佳,加热情况下 300ml 中仅溶解了约 9g。用与正丁醇相同的方法进行加氢并记录数据。加氢液用气相色谱进行分析。

#### 4.2.3.6 改性镍系催化剂与钨/碳催化剂的比较

取 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol (15.1g) 溶于 150ml 乙醇中,将溶液投入加氢釜中。将事先称量好的 7%钨/碳催化剂 1.2g 与少量乙醇混合并将其冲入反应釜中,迅速通入氢气置换釜中气体三次,再次通入氢气至 0.3MPa 并升温至 50℃。稳定后观察压力变化,在 0.3-0.1MPa 范围内记录数据并不断补充氢气,至压力表读数不再变化,反应完毕。在搅拌下用余压将 3,4-二甲基苯胺的乙醇溶液压出,减压抽滤分离出悬浮的钨/碳催化剂,滤液用气相色谱进行分析。

#### 4.2.4 3,4-二甲基苯胺的精馏

在 500ml 三口烧瓶中加入 3,4-二甲基苯胺的加氢液,常压精馏乙醇和反应生成的水,用真空泵在约 7mmHg 真空度下蒸馏产物,得白色结晶状 3,4-二甲基苯胺,熔点 48-49℃与文献基本符合。

#### 4.2.5 3,4-二甲基苯胺的分析

由于加氢在乙醇溶液中进行,一般直接用加氢液用 10 微升微量进样器进样,进行气相色谱分析。

仪器: 102-G 气相色谱仪,氢离子火焰检测器,CDMC-1CX 色谱数据处理机。

色谱条件: 色谱柱长 0.8 米,内径 1.5 毫米不锈钢螺旋柱,以 1%聚乙二醇-20M+1%KOH/301 釉化担体为柱填充物。

操作条件: 氮气 12ml/min,氢气 50ml/min,空气 600ml/min; 柱温 100℃,气化温度 190℃,灵敏度 1000,衰减 1/8,纸速 120mm/h,进样量 1 微升。

在上述条件下,气相色谱的效果如附录 2 所示。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 搅拌对反应速率的影响

搅拌对加氢的影响主要为物理传质,在充分搅拌下氢气才能更好地溶解于溶剂中,催化剂才能有效地与溶剂中的反应物和氢气反应。因此,对低压下加氢的动

力学研究首先需要确定一个合适的搅拌强度以保证物理传质影响降到最低。在 60℃下对 500r/min、750r/min、1000r/min、1250r/min 下，0.3-0.2MPa，3,4-二甲基硝基苯的加氢时间进行了实验，结果如图 4.1 所示：

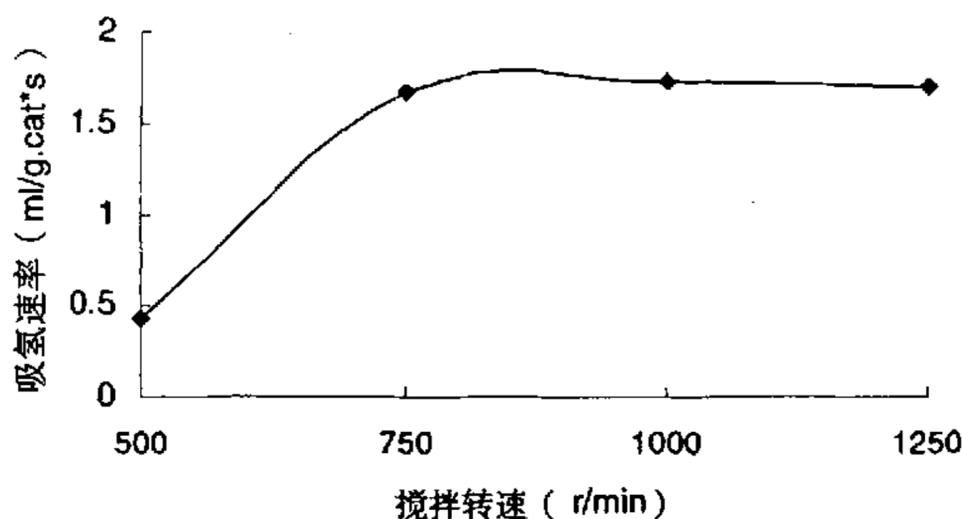


图 4.1 搅拌对加氢速率的影响

注：反应条件乙醇 150ml，3,4-二甲基硝基苯 0.1mol，60℃，0.3-0.2MPa，

P 以 KPa 为单位进行计算

由图 4.1 可以看出 500r/min 转速下明显是物理传质控制反应速率，而在 750r/min 以上加氢速率则趋于平稳，说明搅拌对氢气的溶解和吸附的影响基本可以消除。因此，对其后的实验均采用 1000r/min 左右的搅拌强度，消除物理传质对反应研究的影响。

#### 4.3.2 压力对反应速率的影响

压力对于加氢反应具有重要意义，增大压力促进了气/液界面的传质作用和气体在液相中的溶解度，特别是当氢的吸附是反应的控制步骤时，增加氢气的压力可以明显提高加氢的速率。寻求在较低的压力情况下加氢，气体的传质和溶解度必然较低，由于溶剂蒸汽压的影响，一个合适的压力是很重要的，也对催化剂的性能有较高要求。实验用 0.1mol 3,4-二甲基硝基苯的乙醇溶液在 80℃下，观察 0.1-0.3MPa 压力范围内的反应速率。

一般加氢理论认为，氢气压力对于芳香族硝基化合物的加氢呈一级反应，但在低压下是否符合该规律不得而知。因而，利用一级反应速率方程

$$\ln P_A = -kt + \ln P_{A0}$$

$k$  为反应速率常数,  $t$  为反应时间,

$P_{A0}$  为初始压力,  $P_A$  为反应压力

可知, 如为一级反应  $\ln P_A-t$  的关系应为线性关系。因而, 对实验数据进行拟合, 以  $\ln P_A-t$  作关系图, 结果如图 4.2 所示:

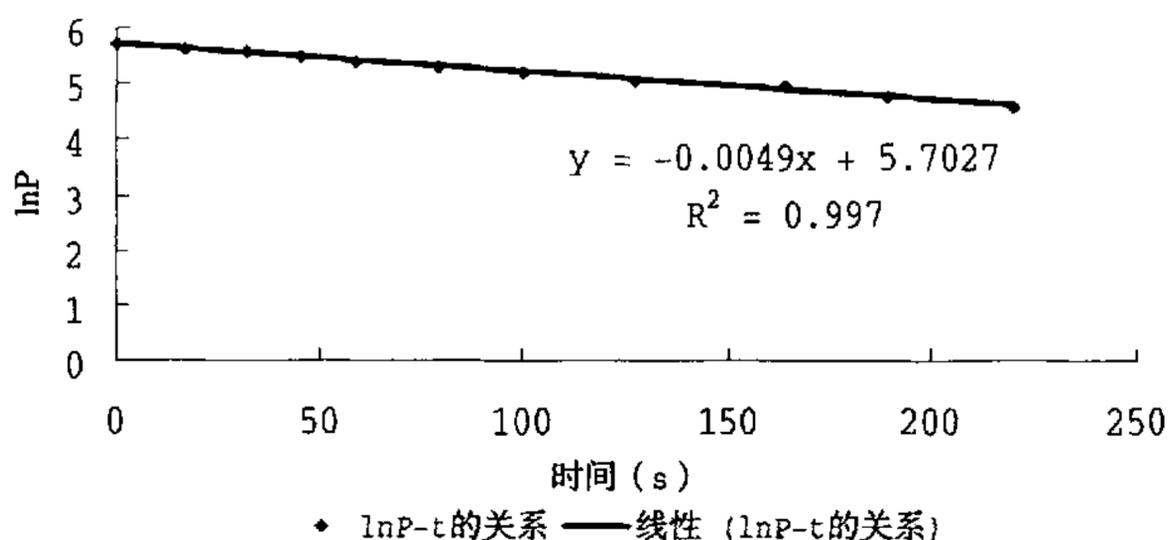


图4.2  $\ln P$ 与 $t$ 的关系图

注: 反应条件乙醇 150ml, 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol, 80℃, 0.3-0.1MPa,

$P$  以 KPa 为单位进行计算

图 4.2 中各点基本上是一条直线上, 方差为 0.997, 说明在低压情况下, 压力对于硝基化合物的加氢基本上是一级反应, 很好地验证了经典的加氢理论。因而可以认为在此条件下, 硝基化合物用镍系催化剂进行加氢的控制步骤是氢的吸附。实验中发现, 改性镍催化剂甚至可以在接近常压的情况下进行加氢, 但速率较慢, 较理想的加氢速率压力应在 0.1MPa 以上。

而正丁醇和乙二醇的  $\ln P-t$  图, 如图 4.3, 4.4 所示, 有很好的线性关系也证明压力对硝基化合物的加氢的影响是一级。

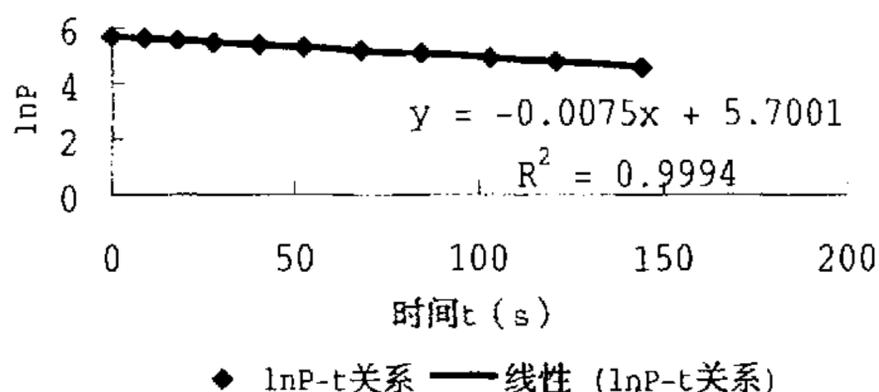


图4.3 正丁醇lnP与t的关系

注：反应条件正丁醇 150ml, 3,4-二甲基硝基苯 0.2mol, 90℃, 0.3-0.1MPa,

P 以 KPa 为单位进行计算

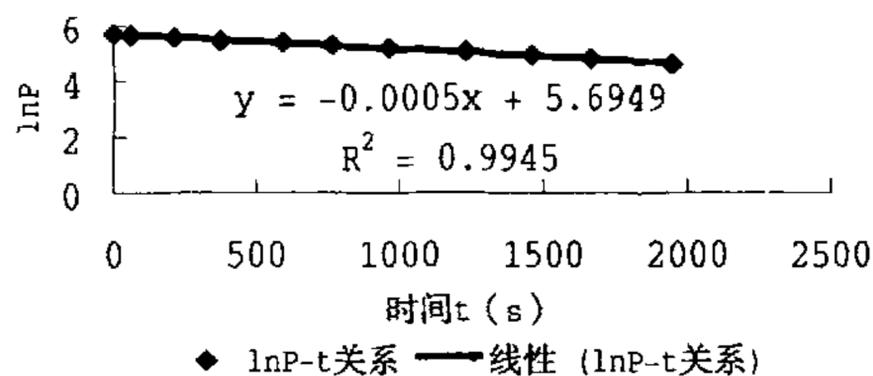


图4.4 乙二醇lnP与t的关系

注：反应条件乙二醇 300ml, 3,4-二甲基硝基苯 9g, 90℃, 0.3-0.1MPa,

P 以 KPa 为单位进行计算

#### 4.3.3 温度对反应速率的影响

温度对加氢反应的影响是复杂的, 直接影响着反应速率常数  $k$ 、催化剂的性能和溶剂分压的大小, 特别是在低压下进行反应, 直接关系到传质的效果。实验用 0.1mol 3,4-二甲基硝基苯的乙醇溶液, 在 0.3-0.28MPa、不同温度下的加氢进行了观察, 结果如图 4.2 所示:

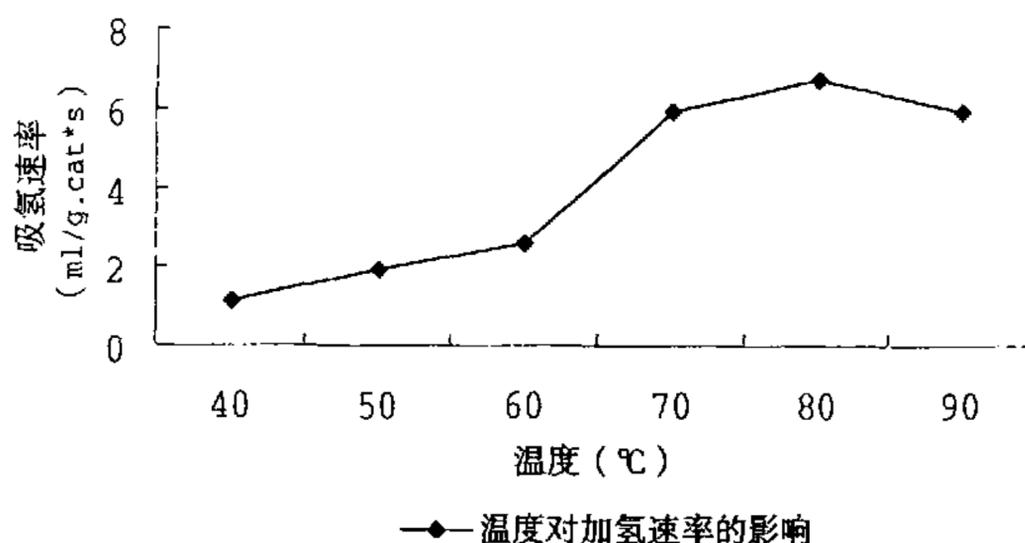


图4.3 温度对加氢速率的影响

注：反应条件乙醇 150ml, 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol, 0.3-0.28MPa,

P 以 KPa 为单位进行计算

由图 4.3 可以看出, 在较低的温度下加氢的速率与温度呈较好的线性关系, 在达到某一温度后速率有大幅度提高, 在高温下则趋于平缓。这可能是由于催化剂在较低的温度下催化活性不高, 反应速率受制于硝基与氢的反应, 温度上升只增加了它们的碰撞几率, 因而呈线性变化。而在达到一定温度后反应速率大幅度上升则可能是在该温度下大量碰撞分子的能量达到了反应所需的活化能。此后随温度的上升反应速率上升变慢可能是 80°C 以上已达常压下乙醇的沸点, 乙醇的饱和蒸汽压降低了氢气的分压, 导致反应速率变慢, 此时反应的控制步骤为氢气的传质。

由 4.3.2 压力对加氢速率的影响可知, 在实验压力下, 压力与加氢速率的关系可以认为是一级的。因而对不同温度下压力随温度变化的关系, 根据一级反应速率方程

$$\ln P_A = -kt + \ln P_{A0}$$

可由  $\ln P$  与  $t$  的关系得到某一温度下的反应速率常数  $k = -m$  ( $m$  为  $\ln P-t$  线性回归方程的斜率)。而反应速率常数  $k$  是由阿累尼乌斯方程  $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$  决定的, 因而对阿累尼乌斯方程进行变化得:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln k_0$$

根据  $\ln k$  与  $1/T$  的关系线性相关性, 可以判断温度对加氢反应的影响是否符合阿累

尼乌斯方程。

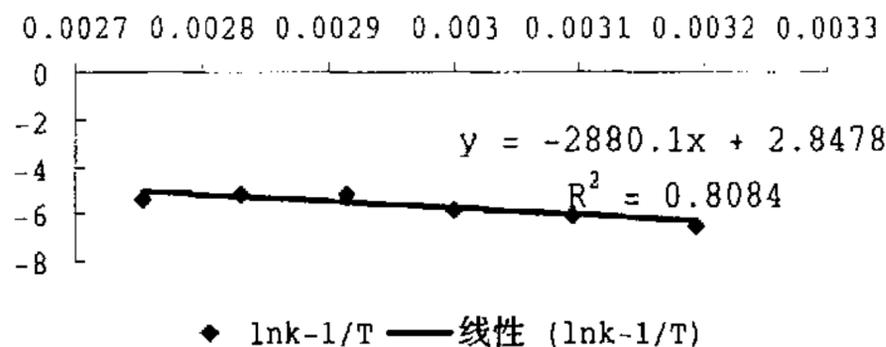


图4.4  $\ln k-1/T$ 的关系

图 4.4 为 40-90℃下  $\ln k$  与  $1/T$  的关系图。图中每个点的  $\ln k$  值均由不同温度下  $\ln P$  与  $t$  线性回归方程得到，方差均大于 0.99，接近一级反应。图 4.4 显示，方差为 0.8084，与阿累尼乌斯方程的有一定的偏差，主要原因是温度对加氢反应的影响复杂，溶剂的蒸汽压和催化剂的活性均对反应有较大影响。

#### 4.3.4 反应物浓度对反应速率的影响

反应物浓度对加氢的影响主要体现在反应物的吸附上，特别是在反应物的吸附是加氢的控制步骤时更为明显。因而，在相同的催化剂用量、温度和搅拌速率下分别采用 0.1mol 和 0.2mol 的 3,4-二甲基硝基苯进行了实验，结果如图 4.5 所示：

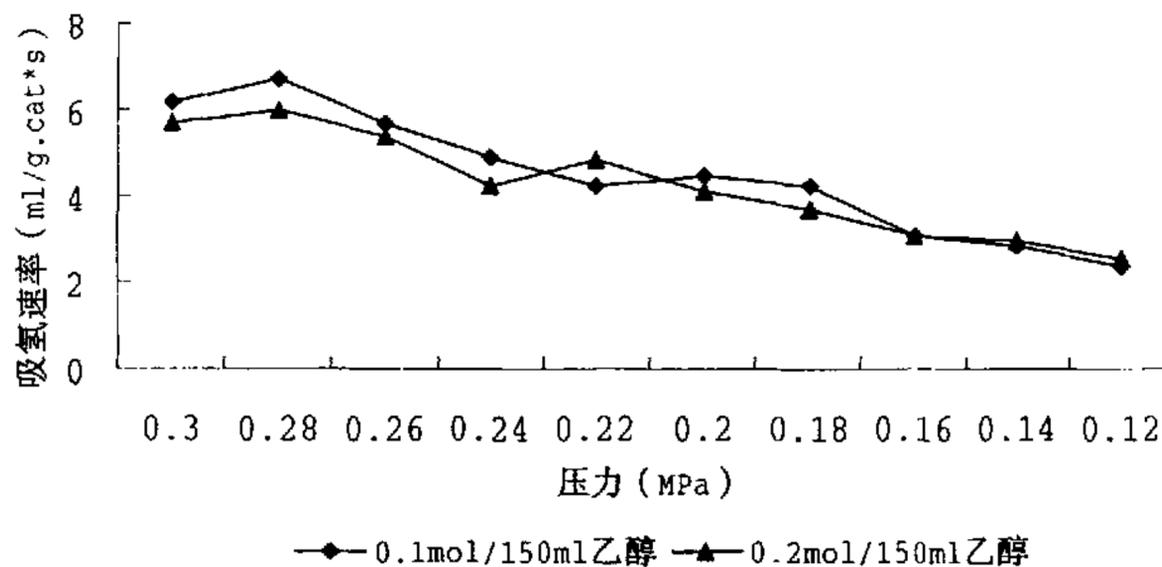


图4.5 浓度对加氢速率的影响

注：反应条件乙醇 150ml，3,4-二甲基硝基苯 0.1mol 和 0.2mol，80℃，0.3-0.1MPa，

P 以 KPa 为单位进行计算

从图 4.5 中可以看出 0.1 和 0.2mol 的两条曲线非常接近而且形状相似，可以认

为两条曲线近似重合，因而认为反应物的浓度对加氢速率基本无影响。说明 3,4-二甲基硝基苯在改性镍系催化剂上的吸附比氢气要强，加氢速率为氢气的吸附速率所控制。

#### 4.3.5 溶剂对反应速率的影响

溶剂是影响加氢的重要因素，直接影响着传质的好坏。特别是在低压下进行加氢，温度低催化剂的性能较差、加氢速度慢；温度高则由于溶剂蒸汽压的上升而导致氢分压降低影响传质速度，对于氢气吸附控制的反应影响很大。因此，寻找一种适当的溶剂，既有良好的传递氢的能力，又有适当的沸点是很重要的。

极性溶剂倾向于增加非极性反应物在催化剂表面的吸附，而非极性溶剂倾向于增加极性反应物在催化剂表面的吸附。对于 3,4-二甲基硝基苯这样的非极性化合物在低压下的加氢，极性溶剂是较理想的溶剂，但极性又不能过强使得脱附变得困难。合适的沸点和溶解性也很重要，既保证溶剂在加氢后能较容易地分离，又要在加氢过程中尽可能少地降低蒸汽压对加氢速率的影响，还要对反应物和产物有较好的溶解性。比较而言醇类是较理想的溶剂。在低压下甲醇、乙醇、丙醇的沸点相近，四碳以上醇沸点过高回收和溶解性存在一定问题。因此，拟用正丁醇和乙二醇作溶剂分别在不同温度下对 3,4-二甲基硝基苯进行加氢。

实验结果如图 4.6、4.7 所示：

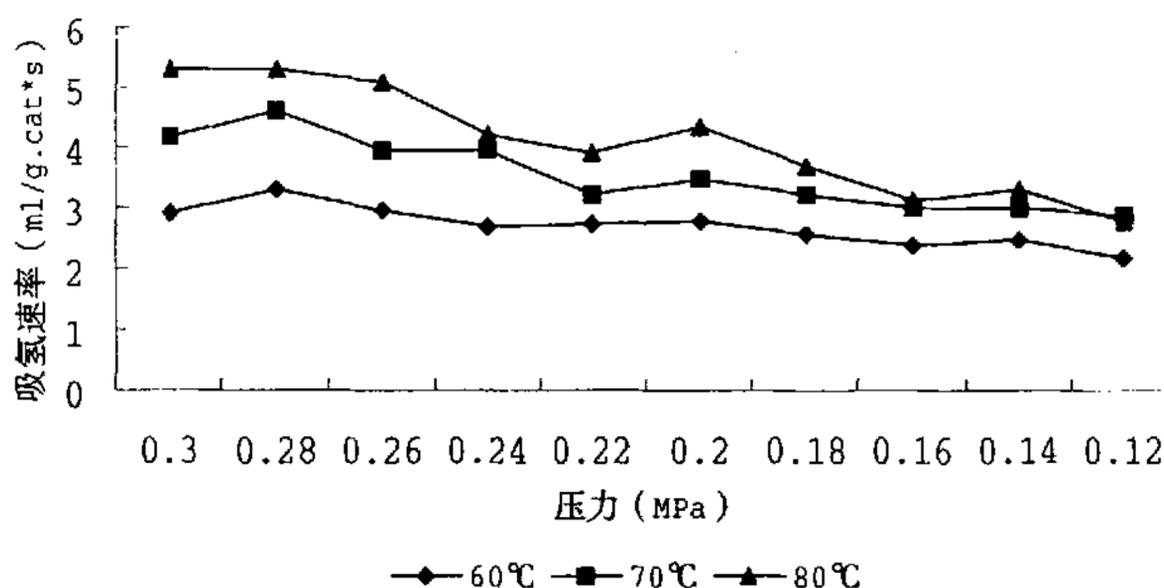


图4.6 正丁醇作溶剂对加氢速率的影响

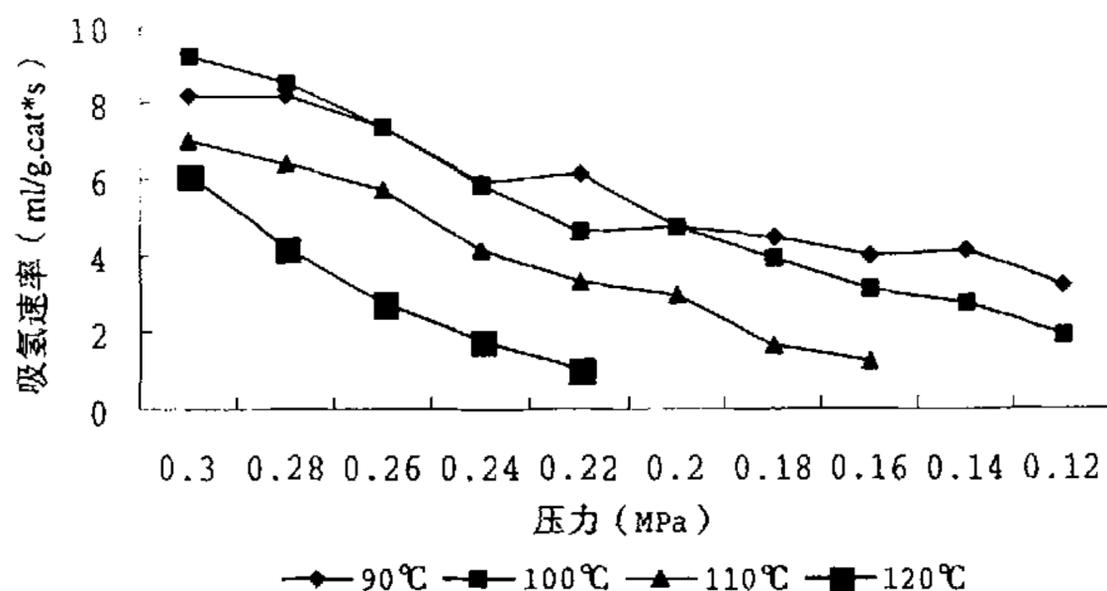


图4.7 正丁醇作溶剂对加氢速率的影响

注：反应条件正丁醇 150ml, 3,4-二甲基硝基苯 0.2mol, 0.3-0.1MPa,

P 以 KPa 为单位进行计算

从图 4.6、4.7 可以看出，随着温度的上升加氢速率也随之上升在 90-100℃左右达到最高值，100℃以上则可能因为溶剂蒸汽压的上升速率变慢。在较低温度下，其反应速率比乙醇作溶剂慢，而在较高温度下正丁醇作溶剂吸氢速率则明显高于乙醇，主要原因可能在于正丁醇的蒸汽压比乙醇低从而使氢气分压相对较高。反应速率随压力的降低而降低，以一级反应速率方程处理其结果如图 4.3 所示，有较好的线性关系，进一步说明与乙醇相似，压力对反应的影响是一级的，而与溶剂无关。在搅拌足够强的情况下，氢分压是加氢速率快慢的决定因素。

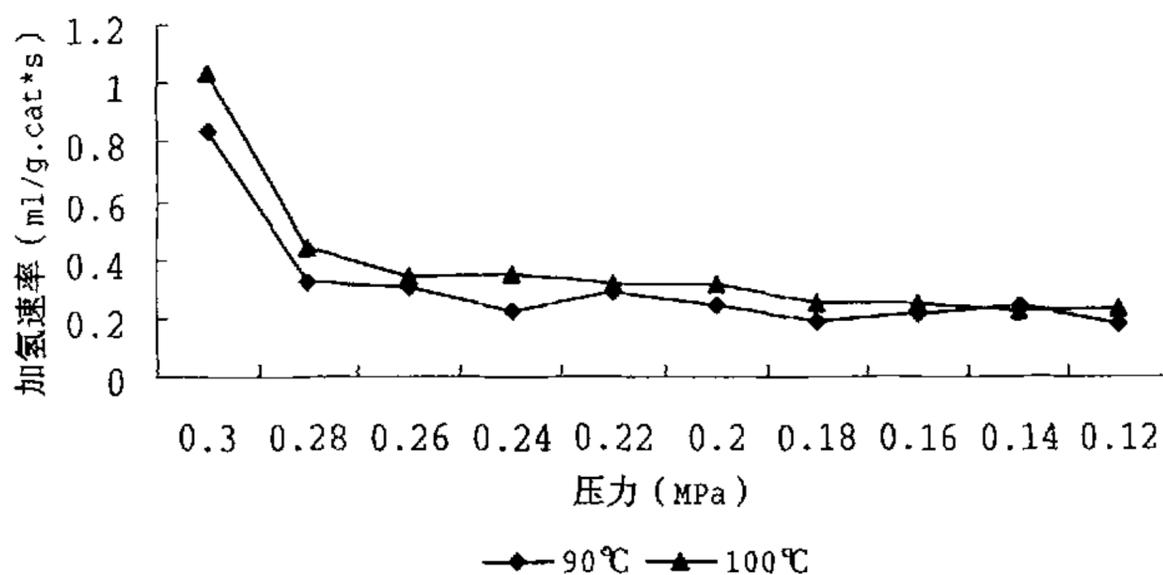


图4.8 乙二醇作溶剂对加氢速率的影响

注：反应条件乙二醇 300ml, 3,4-二甲基硝基苯 9g, 0.3-0.1MPa

P 以 KPa 为单位进行计算

在实验中发现乙二醇的粘度较大,并且可能是其极性太强的缘故,对硝基化合物的溶解性很差。反映在实验中加氢速率就很慢,这可能有溶解度低吸附几率小的因素,也可能与 3,4-二甲基硝基苯吸附过强难以脱附有关。特别是低压力下加氢速率几乎成水平线,低温下加氢速率极慢,升高温度至 90℃和 100℃也无多大改善。图 4.4 显示  $\ln P-t$  关系呈线性,说明尽管反应速率较慢,但压力对于反应的影响与乙醇和正丁醇是相同的。因此,用乙二醇作溶剂对 3,4-二甲基硝基苯进行加氢不可行,阻力可能主要来自于硝基化合物的传质和吸附。

#### 4.3.6 改性镍系催化剂与钨/碳催化剂的比较

钨/碳催化剂作为贵金属催化剂的代表具有良好的加氢性能,在低压甚至常压下可以顺利地加氢还原硝基化合物,因而用其与改性的镍催化剂进行了对照实验,结果如图 4.8 所示:

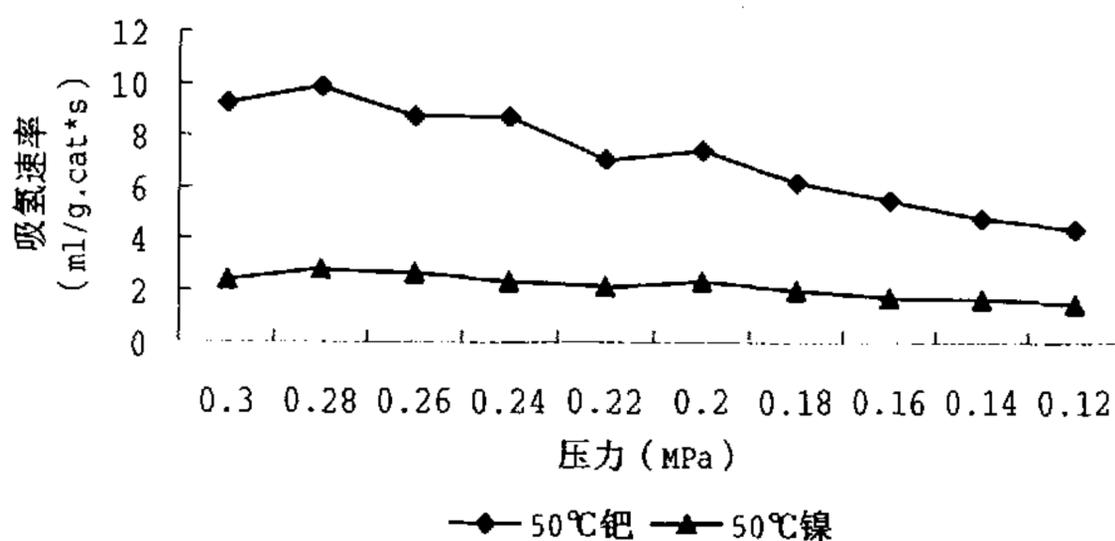


图4.9 7%钨/碳催化剂与改性镍催化剂比较

注:反应条件乙醇 150ml, 3,4-二甲基硝基苯 0.1mol,

50℃, 0.3-0.1MPa, 7%钨/碳催化剂和改性镍催化剂,

P 以 KPa 为单位进行计算

可以看出钨/碳催化剂的性能远高于改性镍催化剂,但两者几十上百倍的价格差是钨/碳催化剂应用的最大问题。一般对于较难还原的、精细的、高附加值的产品采用钨/碳催化剂较多,而对单硝基化合物采用镍催化剂更为经济。

两者的吸氢速率都随着压力的降低而降低,并且钨/碳催化剂的吸氢速率变化

较改性镍催化剂要大很多。说明尽管钨/碳催化剂可以在常压下加氢，但对于低压下的氢气吸附控制，其催化性能无从发挥，而改性镍催化剂由于其本身催化性能的差距所受的影响则较小。

#### 4.3.7 小结

通过实验发现，3,4-二甲基硝基苯在改性镍催化剂低压下的加氢表现与传统的加氢理论基本相符，压力对加氢速率表现为严格的一级反应而与溶剂无关，反应物浓度对加氢速率基本无影响，温度的影响则由于温度对溶剂和催化剂的影响，与阿累尼乌斯方程有一定的偏差。溶剂的沸点也对低压下的加氢有着重要影响，对乙醇、正丁醇和乙二醇作溶剂做了比较。结果显示乙二醇对硝基物的溶解性不佳不适合用作溶剂，而正丁醇由于有较高的沸点在较低压力和较高温度下加氢效果较佳，但存在与反应生成水的互溶性问题和对 3,4-二甲基硝基苯溶解度问题，并且较高的沸点也对分离提出了较高要求。钨催化剂的加氢性能则明显好于镍催化剂，但价格昂贵，对于硝基化合物的还原，镍催化剂更为经济。

## 第五章 结论

本文对 3,4-二甲基苯胺的合成方法进行了较为详细的综述,认为硝化还原邻二甲苯是最合适的生产方法。对于传统的混酸硝化邻二甲苯异构体比例基本固定,而异构体需求不平衡,提出了改进方法,利用多聚磷酸作为催化剂和脱水剂硝化邻二甲苯有效地提高了对位硝化产物的比例,并对相关芳香族化合物做了比较,并根据实验结果归纳了反应规律。还原步骤则采用催化加氢的绿色技术,在较低压力下利用改性镍催化剂还原 3,4-二甲基硝基苯取得了较为满意的效果,并对低压下加氢的动力学进行了简单的探讨。

通过实验发现,对于邻二甲苯的选择性硝化,空间效应是利用得最多和最有效的方法。而增大硝化进攻试剂的体积相对简单易行而且有效。实验证明,利用高浓度的多聚磷酸作催化剂和脱水剂能够大幅提高邻二甲苯硝化的对位选择性,3,4-二甲基硝基苯的比例可以由传统混酸硝化的大约 45% 提高到最高 83%。磷酸的浓度越高、多聚磷酸的用量越大对硝化位置的选择性越大,而温度对硝化产物异构体比例的影响则较小,但对反应过程的传质有影响。甲苯、乙苯等类似的烷基取代芳香族化合物用多聚磷酸作为催化剂和脱水剂进行硝化的结果表明,对烷基取代芳香族化合物,多聚磷酸有较好的区域选择性,主要是依靠其与硝鎓离子结合生成较大的亲电进攻基团,通过空间位阻效应来实现的。对于含致钝基团的氯苯和邻二氯苯,多聚磷酸没有明显的区域选择性,则主要由于氯原子的较大体积和对苯环的致钝作用所引起的反应条件的差异而导致的。

3,4-二甲基硝基苯在低压下使用改性镍催化剂还原效果良好,其加氢表现与传统的加氢理论基本相符,对氢气压力表现为严格的一级反应,与溶剂无关,而反应物浓度对加氢速率基本无影响。温度的影响则较为复杂,由于温度对溶剂和催化剂的影响,与阿累尼乌斯方程有一定的偏差。本文对乙醇、正丁醇和乙二醇作溶剂做了比较,结果显示乙二醇对硝基物的溶解性不佳,不适合用作溶剂,而正丁醇由于较高的沸点,在较高温度下加氢效果较佳,但有反应物溶解度和与水

的互溶性的问题，也对其后产品的分离提出了较高要求。钨/碳催化剂的加氢性能则明显优于镍催化剂，对于在低压条件下的芳香族硝基化合物的还原，改性镍催化剂虽然吸氢速率不及钨/碳催化剂，但更为经济。

利用多聚磷酸和硝酸的混酸硝化邻二甲苯，低压液相催化加氢还原 3,4-二甲基硝基苯对于提高 3,4-二甲基苯胺的产量和品质，大量降低三废，提高企业的经济效益有着重要应用价值，也对相类似的化合物选择性硝化和还原有一定指导意义。

## 参考文献:

- [1] Kaichi Sahashi, Hiroshi Akamatsu, Hidesaburo Genda, Synthetic flavin and its raw materials I. Synthesis of D-araboflavin from p-nitrotoluene, Bull. Inst. Phys. Chem. Research(Tokyo), 1948, 24, 72
- [2] V. M. Berezovskii, Trudy Vsesoyuz, Chemical studies in the field of vitaminB, Nauch. Issledovatel. Vitamin. Inst., 1954, 5, 12 – 17
- [3] P. Karrer, B. Becker, F. Benz, P. Frei, H. Salomon, K. Schopp, Synthesis of lactoflavin, Helv. Chim. Acta., 1935, 18, 1435 – 1448
- [4] Robert C. Weast, Jeanette G. Grasselli, CRC Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd edition, CRC Press. Inc., 1989
- [5] 徐克勋, 精细有机化工原料及中间体手册, 化学工业出版社, 1998
- [6] Manabe Osamu, Nara Kenichi, Aromatic amines, Ger. Offen. 2,165,456, 1972
- [7] Nara Kenichi, Manabe Osamu, amination of aromatic compounds I .Aminations of aromatic sulfonates with sodium amide, Nippon Kayaku Kaishi, 1974, (8), 1522 – 1525
- [8] Yu. P. Sobolev, V. M. Berezovskii, 3,4-Xylidine, U.S.S.R. 118,129, 1959
- [9] Yoshikazu Sahashi, Hiroshi Akamatsu, Hidesaburo Genda, Synthesis of flavin from various materials I . Synthesis of D-araboflavin from p-nitrotoluene, Proc. Imp. Acad.(Tokyo), 1945, 21, No.1, 44 – 52
- [10] Keiichi Sahashi, Xylidine from the condensation of bis(chloromethyl)ether and nitrotoluene, Japan 172,795, 1946
- [11] W. A. Wisansky, S. Ausbacher, Preparation of 3,4-dimethylaniline, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2532
- [12] W. A. Wisansky, S. Ausbacher, 3,4-Dimethylailine, Org. Syntheses, 1948, 28, 46 – 48
- [13] Veksher M. A., Shersherskii A. A., Shentsis I. E., Mathematical description of the 3,4-Xylidine production process, Khim. – Farm. Zh, 1982, 16(1), 86 – 89

- [14] Arzoumanidis Gregory G., Rauch Frank C., Aromatic amines from carboxylic acid and ammonia: A homogeneous catalytic process, *J. Org. Chem.*, 1981, 46(19), 3930 – 3932
- [15] Rauch Frances C., Arzoumanidis Gregory G., Aromatic and heterocyclic amines from aromatic or heterocyclic acids, *Ger. Offen.* 2,258,227, 1973
- [16] Rauch Francis C., Arzoumanidis Gregory G., Catalytic production of aniline and other amines from carboxylic acids and ammonia, *U.S.* 3,812,137, 1974
- [17] Hiroshi Yamamoto, Kazuo Yamaguchi, Bunzo Sekine, Yoshio Kawamura, 3,4-Dimethylaniline, *Japan* 9070, 1957
- [18] R. N. Keller, Peter A. S. Smith, Direct aromatic amination: New reaction of hydroxylamine-O-sulfonic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 1122 – 1124
- [19] Takeuchi Hiroshi, Adachi Taki, Nishiguchi Hideaki, Ito Katsutaka, Koyama Kikuhiko, Direct aromatic amination by azides: reactions of hydrazoic acid and butyl azides with aromatic compounds in the presence of both trifluoromethanesulfonic acid and trifluoroacetic acid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 1993, (7), 867 – 870
- [20] Hwu Jih Ru, Wong Fung Fuh, Shiao Min Jen, Reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines by sodium trimethylsilanethiolate, *J. Org. Chem.*, 1992, 57(19), 5254 – 5255
- [21] Brinkman Herbert R., Miles William H., Hilborn Michael D., Smith Michael C., The Reduction of Nitrobenzenes by Triethylsilane using Wilkinson's catalyst, *Synth. Commun.*, 1996, 26(5), 973 – 980
- [22] He Yun, Zhao He, Pan Xinfu, Wang Shaofei, Reduction with metal borohydride-transition metal salt system: I. Reduction of aromatic nitro compounds with potassium borohydride-copper( I ) chloride, *Synth. Commun.*, 1989, 19(17), 3047 – 3050
- [23] Manabe Osamu, Hirashima Tsuneaki, Reduction of aromatic nitro compounds, *Japan Kokai* 76,125,027, 1976
- [24] Hirashima Tsuneaki, Manabe Osamu, Catalytic reduction of aromatic nitro

compounds with hydrazine in the presence of iron(III) chloride and active carbon, Chem. Lett., 1975, (3), 259 – 260

[25] Braeuniger Harold, Kleinschmide E. G., Bromination with N-bromosuccinimide.

I .General preparation of 5,6-dimethylbenzimidazole and bromination with N-bromosuccinimide., Pharmazie, 1969, 24(1), 24 – 28

[26] Saha Chitta R., Bhattacharya Somnath, Reduction of nitroaromatics with poly(vinylpyridine)complexes of palladium(II) and platinum(II), J. Chem. Technol. Biotechnol., 1987, 37(4), 233 – 245

[27] Knifton John F., Suggitt Robert M., Homogeneous catalysts useful in the reduction of nitroaromatics to amines, U.S. 3,832,401, 1974

[28] Knifton John Frederick, Suggitt Robert Murray, Catalytic reduction of aromatic nitro compounds, Ger. Offen. 2,210,564, 1972

[29] Tarabrin M. B., Styskin E. L., Kosoglyad A. I., Sarycheva I. K., Bulychev E. Yu, Evstigneeva R. P., Synthesis and analysis of a mixture of isomeric xylidines, Khim. – Farm.Zh, 1976, 10(2), 120 – 121

[30] Knifton John F., Suggitt Robert M., Homogeneous ruthenium catalysts useful in the selective reduction of nitroaromatics to amines, U.S. 3,906,045, 1975

[31] Lee Irvin Smith, J. W. Opie, The chemistry of vitamin E. XXVIII. Synthesis of the three dimethylethylquinones, J. Org. Chem., 1941, 6, 427 – 436

[32] E. Harold Farmer, Donald A. Sutton, Course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. XI. Double bond movement during the autoxidation of a monoolefin, J. Chem. Soc., 1946, 10 – 13

[33] 章思规, 辛忠, 精细有机化工制备手册, 北京, 科学技术文献出版社, 1994

[34] 唐培堃, 中间体化学及工艺学, 北京, 化学工业出版社, 1984

[35] 孙荣康, 魏运洋, 硝基化合物炸药化学与工艺学, 北京, 兵器工业出版社, 1992

[36] H.福伊尔, 硝基和亚硝基化学, 北京, 国防工业出版社, 1988

[37] Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives(Vol.4), Oxford, Pergamn

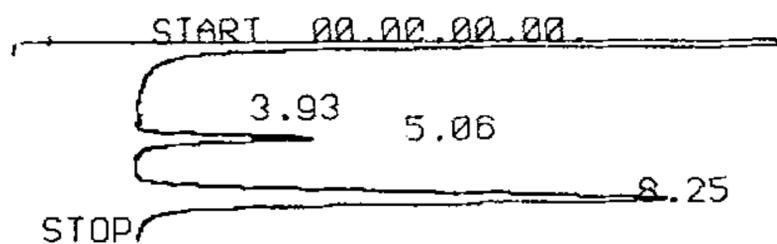
Pr, 1984

- [38] Harris G. F. P., Isomer control in the mononitration of toluene and Control of isomer ratio in the dinitration of toluene, ACS Symposium Ser., 1976, 22, 300-312, 313-319
- [39] Coon Clifford L., Blucher William G., Hill Marion E., Aromatic nitration with nitric acid and trifluoromethanesulfonic acid, J. Org. Chem., 1973, 38(25), 4243-4248
- [40] Goddard D. R., Hughe E. D., Ingold C. K., Chemistry of nitronium salts. I. Isolation of some nitronium salts, J. Chem. Soc., 1950, 2559-2575
- [41] Ishizuka Yoriyasu, 4-nitro-o-xylene, Japan 71 24,690, 1971
- [42] Neumann Karl Heinz, Fiege Helmut, Production of 4-nitro-o-xylene, Ger. Offen. DE 19,702,432, 1998
- [43] Fujiwara Ryoza, Nitta Kazunari, 4-Nitro-o-xylene, Japan 72 47,370, 1972
- [44] Rauch F. C., Blanc G. M., Fanelli A. J., Selective nitration: the catalyzed nitration of o-xylene in the presence of Hg(II) salts, Appl. Catal., 1984, 9(1), 63-67
- [45] Rauch Francis C., Fanelli Anthony J., Blank Gerlinde M., Levy Stephen David, Mononitration of o-xylene, Ger. Offen. 2,525,374, 1976
- [46] Olah George A., Narang Subhash C., Synthetic methods and reactions. 49. Perfluorinated resinsulfonic acid (Nafion-H) catalyzed nitration of aromatic compounds with butyl nitrate, Synthesis, 1978, (9), 690-691
- [47] Olah George A., Malhotra Ripudaman, Narang Subhash C., Aromatic substitution. 43. Perfluorinated resinsulfonic acid catalyzed nitration of aromatics, J. Org. Chem., 1978, 43(24), 4628-4630
- [48] Olah George A., Krishnamurthy V. V., Narang Subhash C., Aromatic substitution. 50. Mercury(II)-promoted azeotropic nitration of aromatics over Nafion-H solid superacidic catalyst, J. Org. Chem., 1982, 47(3), 596-598
- [49] Kameo Takashi, Hirashima Tsuneaki, Manabe Osamu, Studies on nitration of aromatic compounds. VI. Nitration of substituted benzenes with nitric acid in the presence of ion-exchange resins, Nippon Kagaku Kaishi, 1983, (3), 414-419

- [50] Smith Keith, Musson Adam, Deboos Gareth A., A novel method for the nitration of simple aromatic compounds, *J. Org. Chem.*, 1998, 63(23), 8448-8454
- [51] Milczak Tomasz, Jacniacki Jaroslaw, Zawadzki Janusz, Malesa Monika, Skupinski Wincenty, Nitration of aromatic compounds on solid catalysts, *Synth. Commun.*, 2001, 31(2), 173-187
- [52] Milligan, Barton, Miller, Donald G., Selective nitration of aromatic and substituted aromatic compositions, U.S. 3,957,889, 1976
- [53] Tasneem, M. M. Ali, K. C. Rajanna, P. K. Saiparakash, Ammonium nickel sulphate mediated nitration of aromatic compounds with nitric acid, *Synth. Commun.*, 2001, 31(7), 1123-1127
- [54] L.F.奥尔布赖特, C.汉森, 工业与实验室硝化, 北京, 化学工业出版社, 1984
- [55] Myhre Philip C., Nitro group migrations during aromatic nitration, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94(22), 7921-7923
- [56] 申凯华, 刘平芹, 李宗石, 液相催化加氢制芳胺的研究与应用, *染料工业*, 1999, 36 (6), 18-21
- [57] 唐培堃, 精细有机合成化学及工艺学, 天津, 天津大学出版社, 1993
- [58] 金松寿等, 有机催化, 上海, 上海科学技术出版社, 1986
- [59] 钟邦克, 精细化工过程催化作用, 北京, 中国石化出版社, 2002

## 附录 1

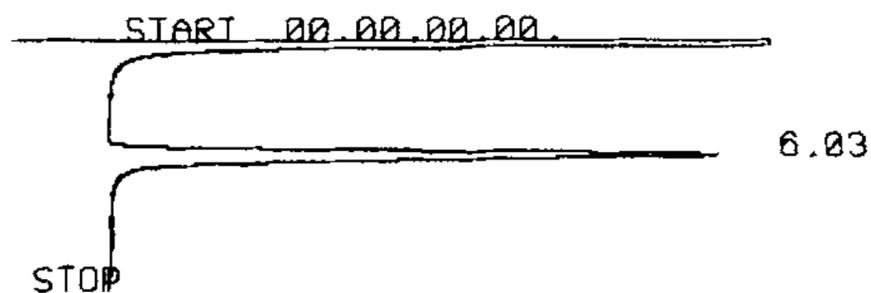
## 1. 3,4-二甲基硝基苯气相色谱的分离效果



SSC921  
 SMPL # 00  
 FILE # 1  
 REPT # 1649  
 METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK
0	AREA	3.93	0.1237	
0	225	5.06	16.5822	2,3-
0	30239	8.25	83.2939	2,4-
0	151894			
	TOTAL		99.9999	
0	182360			

## 2. 3,4-二甲基苯胺气相色谱的分析结果

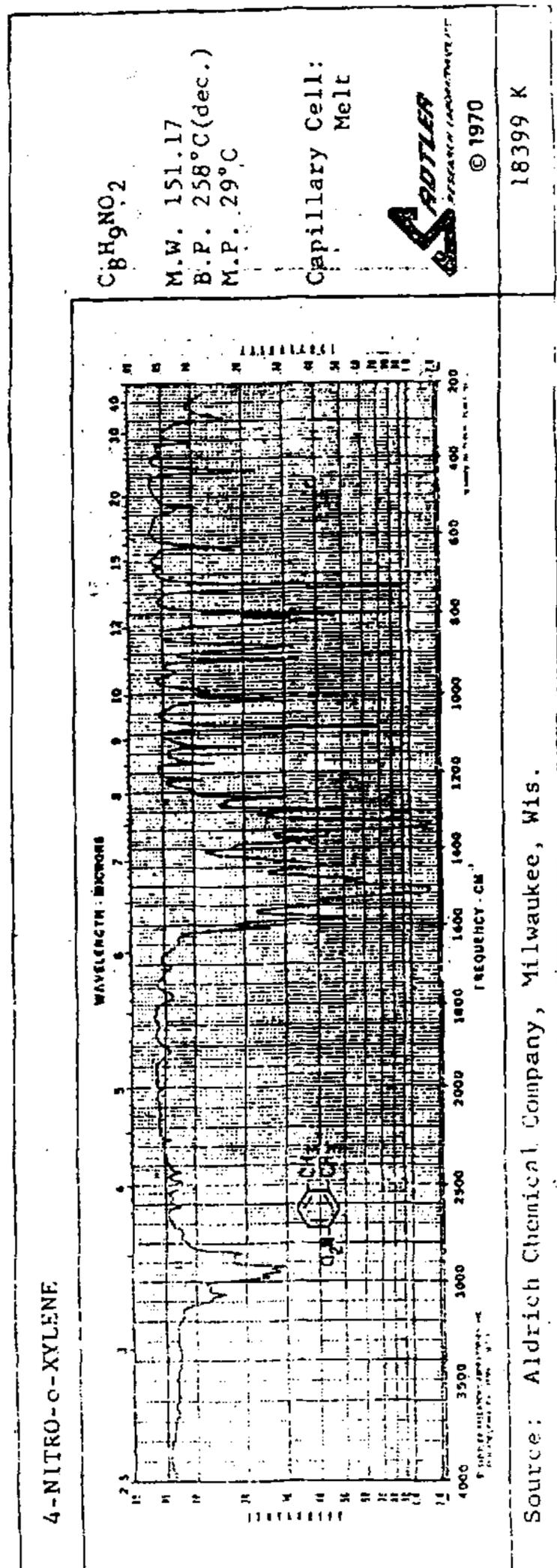
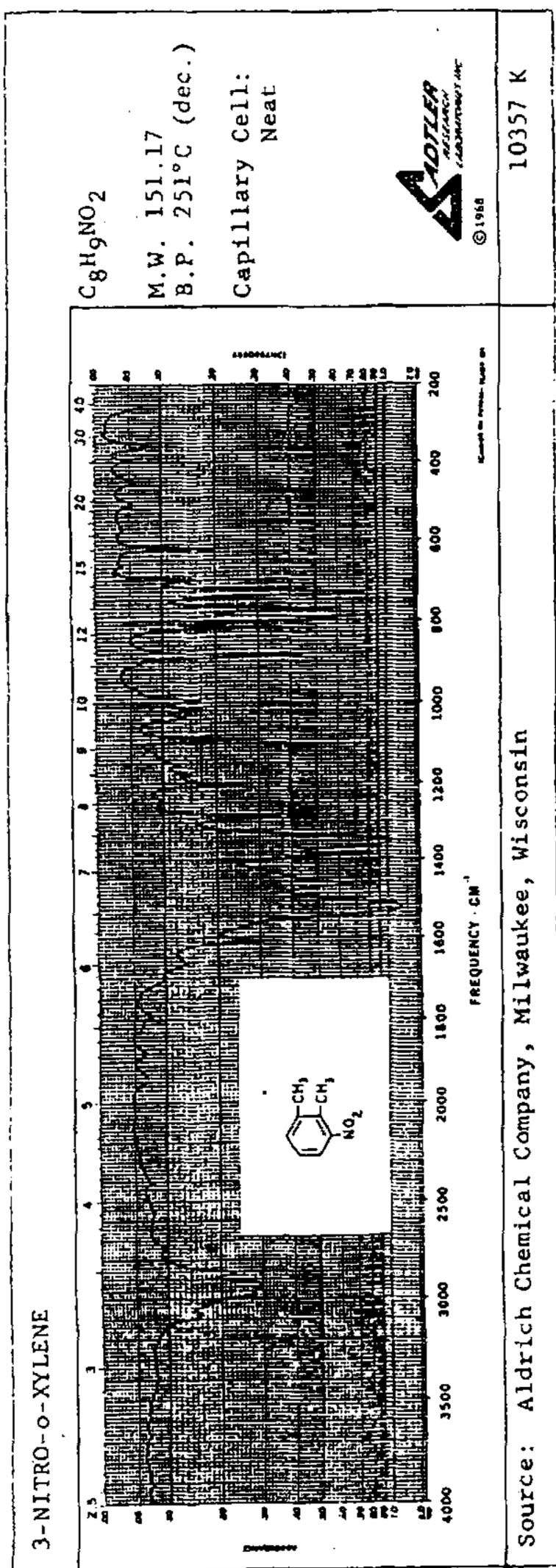


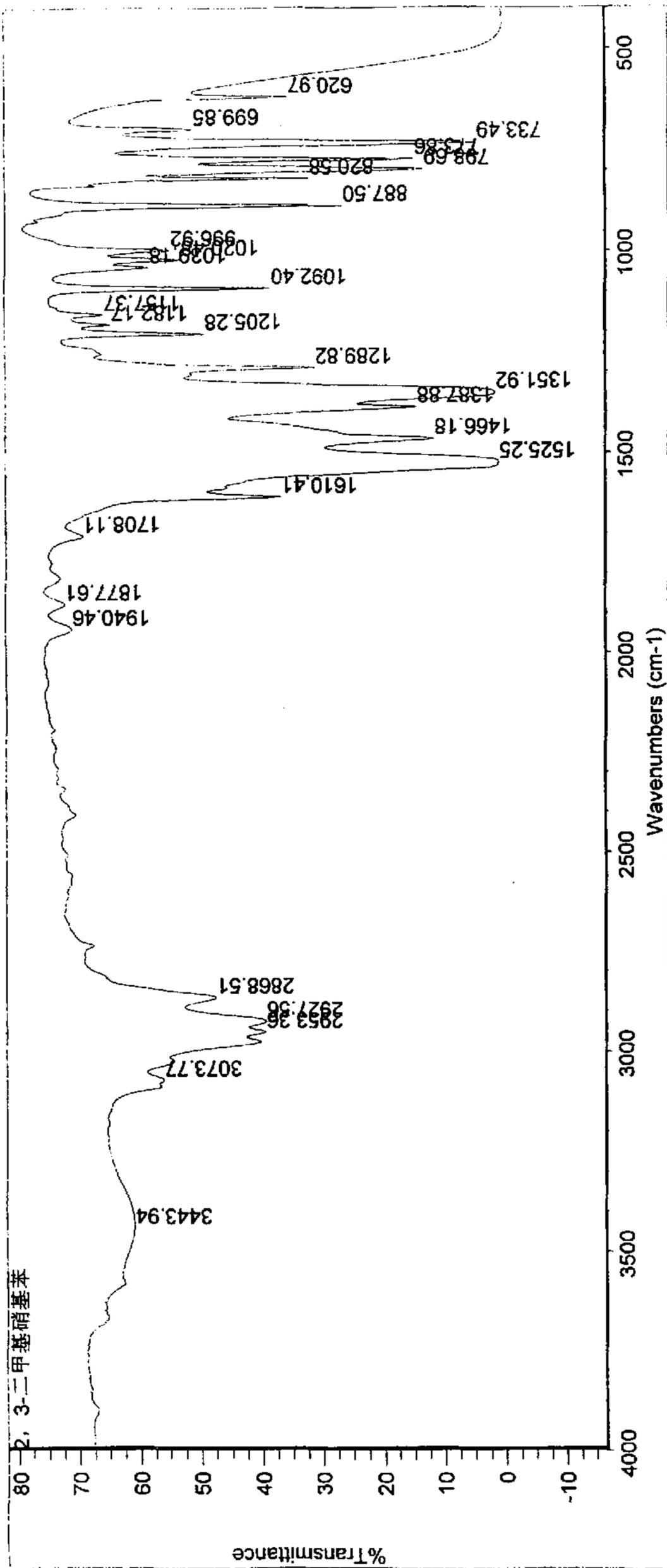
SSC921  
 SMPL # 00  
 FILE # 1  
 REPT # 1743  
 METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK
0	AREA	6.03	99.9999	
0	125645			
	TOTAL		99.9999	
0	125645			

附录 2

3,4-二甲基硝基苯, 2,3-二甲基硝基苯的红外样品谱图和标准谱图



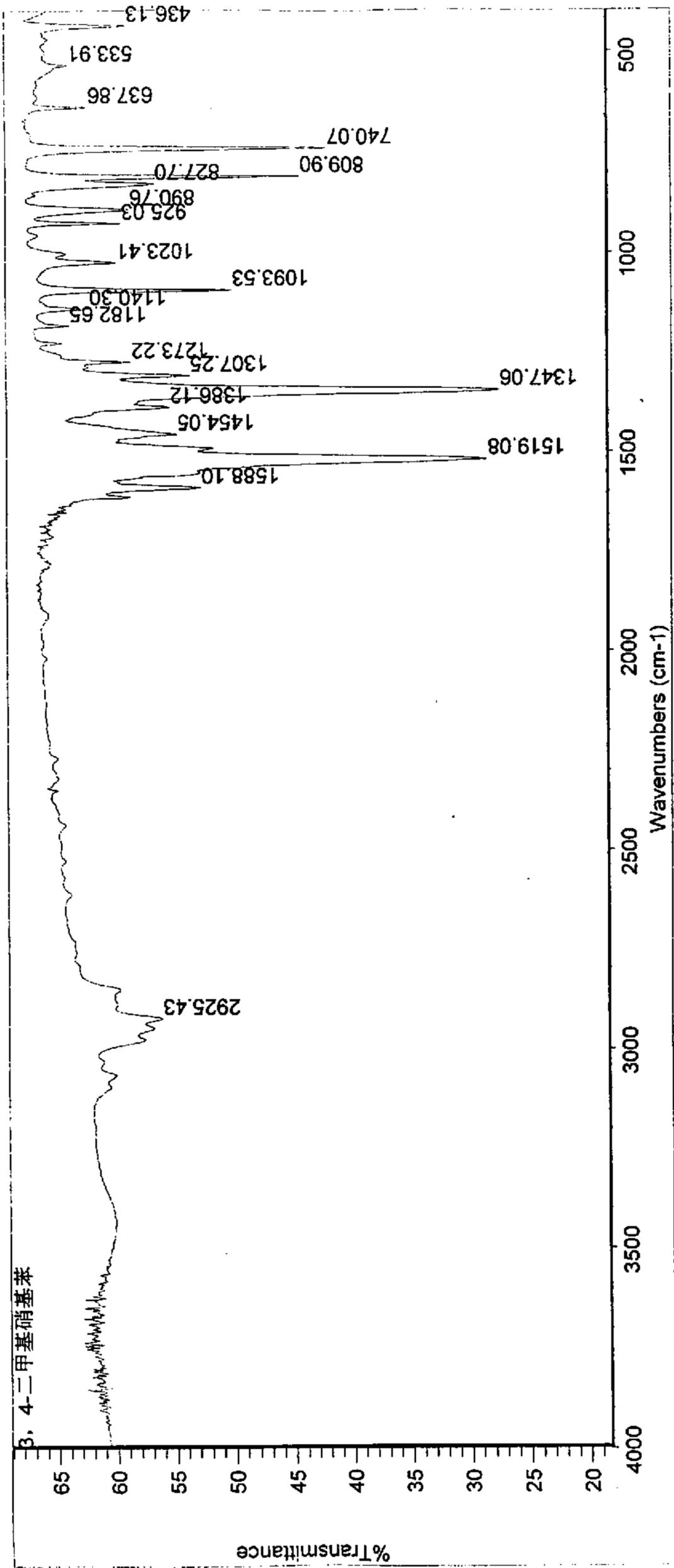


Fri Apr 30 09:25:22 2004 (GMT+08:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: 2, 3-二甲基硝基苯  
 Region: 4000.00 400.00  
 Absolute threshold: 77.747  
 Sensitivity: 52  
 Peak list:

Position	Intensity
1525.25	0.863
1351.92	1.522
733.49	4.474
1466.18	11.525
798.69	13.116
1387.88	14.409



Fri Apr 30 10:15:46 2004 (GMT+08:00)

FIND PEAKS:

Spectrum:	3, 4-二甲基硝基苯
Region:	4000.00 400.00
Absolute threshold:	67.147
Sensitivity:	41
Peak list:	
	Position: 1347.06 Intensity: 27.303
	Position: 1519.08 Intensity: 28.323
	Position: 740.07 Intensity: 41.850
	Position: 809.90 Intensity: 44.181
	Position: 1093.53 Intensity: 49.925
	Position: 1588.10 Intensity: 52.572

62

### 附录 3

#### 攻读硕士期间发表的论文

1. 吴崖迪, 王桂林, 3,4-二甲基苯胺合成进展, 浙江化工, 2003, 34 (5), 22-23
2. 吕康乐, 余卫国, 吴崖迪, 4-氨基二苯胺的合成方法综述, 浙江化工, 2003, 34 (3), 21-23

## 致 谢

本文是在导师王桂林教授的悉心指导下完成的。三年来导师娴熟的实验技能、严谨的治学态度、诚恳的工作作风和无私的奉献精神给我留下了深刻的印象，并将使我终身受益。对我学习和生活的关怀将使我铭记一生，在本文即将付梓之际，谨向王老师致以崇高的敬意和由衷的感谢！

非常感谢加氢基地的严巍研究员、王纪康研究员和施介华教授在我论文期间给予我的精心指导和帮助，使我能够顺利地完成本论文。

同时感谢师兄吕康乐对我学习和实验的帮助。

非常感谢我的父母和亲人，他们对我学业的支持是我能够不断前进的动力。

吴崖迪

二零零四年五月于杭州