

有机溶剂对氯苯硝化反应的影响*

李惠萍 周彩荣 钟 贤

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文研究了不同溶剂对氯苯硝化过程的影响,研究了有机溶剂用量、反应原料配比、反应温度和时间等对一元硝基异构产物中对位选择性的影响。结果表明加入适当的有机溶剂有利于对硝基氯苯的生成,并且随其用量的增加,对硝基氯苯与邻硝基氯苯的比值(P/O)的变化呈一定的规律性。

关键词: 氯苯(CB), 硝化, 选择性, 溶剂

中图分类号: O621

硝基氯苯是用氯苯与硝酸和第二种酸混合,如硫酸,磷酸,或其它混合酸进行硝化反应而形成的。在硝化过程中,常生成邻、间、对三种硝基氯苯及少量的多硝基氯苯,其中对硝基氯苯是一种用途很广的重要原料,缺口甚大,所以促使氯苯的定向硝化,提高对硝基氯苯的比例是非常有意义的。

在氯苯的硝化过程中,除了生成目的产物外还伴有水的生成,若加入适当的溶剂以带出反应中生成的水,同时改变反应介质的亲电性,可促使反应有选择性地。工业上应用最多的是以硝酸和硫酸(硝硫混酸)为硝化剂的液相硝化,其中硫酸起到了蓄水和散热的作用,尽管氯苯的转化率较高,但生成的硝基氯苯的对位与邻位的比值(P/O)仅为1.8左右。提高硫酸的用量有利于对硝基氯苯的生成^[1],但给设备及后处理都带来许多问题。G.A. Olah认为:硝化剂的亲电性和芳香族被硝化物的亲核性都会影响硝化的选择性。改变硝化剂的反应活性,选择性不会有很大的变化,但适当钝化芳香族化合物中的取代基,则可使反应的选择性改变^[2]。本文对氯苯在不同溶剂中以硝酸为硝化剂的定位硝化反应进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂和原料

氯苯: 99.5%, 优级纯; 硝酸: 65~68%, 分析纯; 硫酸: 95%, 分析纯; 冰醋酸: 分析纯; 醋酐: 分析纯; 苯酐: 工业品; 对甲苯磺酸: 化学纯; 丁酮: 分析纯。

* 收稿日期: 1994-11-08

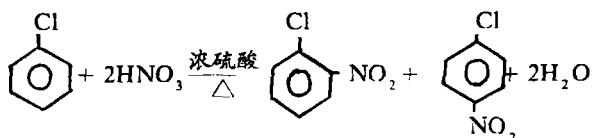
1.2 分析仪器和测试条件 (同文献[3])。

1.3 实验装置和步骤

在装有冷凝管、分水器, 温度计的 250ml 四口瓶中, 加入一定配比的氯苯和有关溶剂, 启动搅拌后, 滴加硝酸 (或混酸), 在所需温度下反应一定时间, 停止搅拌, 趁热倒入分液漏斗中分离出酸相, 分别用热蒸馏水 (约 65℃~75℃)、1 位~2% 氢氧化钠溶液把有机相洗到中性, 然后用气相色谱仪分析有机相中氯苯, 对、邻、间位硝基氯苯等的含量。

2 实验结果与讨论

氯苯与硝酸在浓硫酸存在下的反应如下:



尽管氯原子对苯环的反应活性为一致钝基团, 由于氯原子具有作用相反的双重效应 (诱导效应和共轭效应), 使得硝化产物中主要是邻、对位异构体, 间位很少生成。影响一元硝化产物中对邻比大小的因素较多, 这里主要研究反应温度, 反应时间, 原料配比, 加料方式以及有机相介电性质等因素的影响。

2.1 有机溶剂中的硝化

实验结果见表 1。其中 1、2、3、4 号实验的反应温度为 80±3℃, 硝酸: 氯苯=1.2: 1(mol 比); 5、6、7、8 号实验的反应温度采用阶段升温: 75℃ 反应一小时, 80℃ 反应一小时, 85℃ 反应半小时, 硝酸: 氯苯=1.1: 1(mol 比)。反应均在常压下进行。

由表 1 可看出, 当加入有机介质冰醋酸、醋酐、丁酮时, 对位产物比例明显增大 (与对邻比 1.8 的情况比较)。丁酮的加入能够携带出部分水, 但反应过程伴随有较多副产物生成, 对位收率低 (尽管与对邻比 1.8 的情况比较无邻位生成)。而加入醋酐和冰醋酸, 不仅氯苯的转化率高, 并且对位产物的选择性明显提高, 但从二者成本比较, 选用冰醋酸较好。

表 1 有机溶剂中硝化反应结果

有机溶剂 及用量 / mol	冰醋酸				丁酮	醋酐	苯酐	对 甲 苯 磺 酸
	1.00	1.00	1.00	0.25	1.44	0.25	0.06	0.11
序号	1	2	3	5	4	6	7	8
硫酸量 / mol	1	1	1	0.25	0.56	0.25	0.25	0.25
P / O	1.987	2.419	2.357	1.903	无邻位 对位 11.97%	2.310	1.806	1.907
氯苯转化 率 η_B / %	83.51	83.49	86.93	31.46	13.93	31.40	44.72	26.89

此外, 通过多次实验发现, 加料方式对硝化反应也有影响, 以硝硫混酸滴入氯苯和冰醋酸混合物中, 效果最好。

2.2 反应温度、时间、硫酸及冰醋酸用量对硝化反应的影响。

在 2.1 中选出的有机溶剂的基础上, 用正交试验法研究反应温度、反应时间及原料配比对硝化反应的影响。因素位级见表 2, 由此选用正交表 $L_9(3^4)$ 安排试验, 结果见表 3。

表 2 硝化反应正交因素表*

位 级	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	反应时间 / h	硫酸用量 / mol	冰醋酸用量 / mol
1	65	2.0	0.0934	0.0875
2	80	2.5	0.1867	0.2625
3	95	3.5	0.3361	0.5250

*: 硝酸: 氯苯 = 1.06: 1 (mol 比)

表 3 留间隔正交试验结果表**

序 号	硫酸量 / mol	冰醋酸 / mol	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 / h	η_{CB} / %	间 / %	对 / %	邻 / %	P / O
1	1	1	3	2	35.617	0.379	22.621	12.616	1.793
2	2	1	1	1	55.224	0.407	36.495	18.320	1.992
3	3	1	2	3	87.423	0.738	59.665	27.018	2.208
4	1	2	2	1	36.423	0.401	23.776	12.244	1.942
5	2	2	3	3	54.789	0.578	36.195	18.014	2.009
6	3	2	1	2	86.251	0.686	58.902	26.661	2.209
7	1	3	1	3	6.181	1	4.219	1.960	2.153
8	2	3	2	2	48.402	0.394	32.705	15.301	2.137
9	3	3	3	1	82.639	0.816	56.160	25.662	2.188

** : 表中百分含量采用面积归一法算出, 未用校正因子校正。

直接由表 3 看来, 第 3、6 号实验的 η_{CB} 和 P/O 几乎相同且最高, 将此两个实验相比较, 适当升高温度、延长时间能够减少溶剂用量, 减轻后处理的负荷, 具有一定的经济意义, 就此而言, 3 号实验更优一些。

对于上述结果的分析见表 4。表 4 中列出了各位级之和 I、II、III 和极差 R, 并列出了各因素对 η_{CB} 和 P/O 的影响顺序。

表 4 正交试验结果分析表

指标	位级和		硫酸量 / mol	冰醋酸量 / mol	反应温度 / °C	反应时间 / h
P/O	I		5.888	5.993	5.990	6.139
	II		6.138	6.160	6.354	6.122
	III		6.605	6.478	6.287	6.370
	R		0.717	0.485	0.364	0.248
	影响顺序	位级	III > II > I	III > II > I	II > III > I	III > I > II
		因素	硫酸用量 > 冰醋酸用量 > 反应温度 > 反应时间			
η_{CB}	I		78.221	178.264	173.045	170.270
	II		158.415	177.463	147.656	174.286
	III		256.313	137.222	172.248	148.393
	R		178.092	41.042	25.389	25.893
	影响顺序	位级	III > II > I	I > II > III	I > III > II	II > I > III
		因素	硫酸用量 > 冰醋酸用量 > 反应时间 > 反应温度			

2.3 讨论

由表 4 可看出, 对 η_{CB} 和 P/O 影响最大的因素是硫酸用量, 其次是冰醋酸用量, 反应温度、反应时间的影响较小。

2.3.1 硫酸用量

η_{CB} 和 P/O 均随硫酸用量的增加而增加, 在表 5 中又列出一组实验结果, 实验条件为: 硝酸: 氯苯: 冰醋酸 = 1.1: 1: 0.5(mol 比); 加料方式: $HNO_3 + H_2SO_4$ 滴加入[CB+冰醋酸]; 反应温度: 75°C (1h) → 80°C (1h) → 85°C (0.5h)

表 5 混酸中硫酸浓度的影响

序号	硫酸浓度 / %	P/O	η_{CB} / %
1	17.73	1.903	31.46
2	29.94	1.930	51.10
3	38.79	1.960	57.00
4	45.51	1.920	82.10

表 5 的结果与正交试验一致。因硫酸浓度每增加 1%, 氯苯混酸硝化活化能就下降 $3.138 \pm 0.628 \text{ kJ/mol}^{[4]}$ 所以, 随着混酸中硫酸含量的增加, 硝化能力增强, 氯苯转化率提高。

2.3.2 冰醋酸用量

由表4可知,冰醋酸用量增加, η_{CB} 有所降低,但 P/O 明显增大.下面列出另一结果(除配料比外实验条件与表5同),见表6.

表6 冰醋酸量用对 P/O 的影响

冰醋酸: 硫酸 (mol 比)	硫酸用量 / mol	
	0.5	1.0
	P/O	
1: 1	2.13	2.23
1.2: 1	2.17	2.34
1.4: 1	2.23	2.47
1.6: 1	2.25	2.56

由上表看出,在硫酸量一定时,增加冰醋酸用量, P/O 增加.可解释为:苯环上含有卤素取代基,相对于对位,在卤素的邻位由于诱导效应产生正电荷,此正电荷与反应中产生的活化硝化剂 NO_2^+ 的静电作用在介电常数 ϵ 较小的介质($\epsilon_{\text{醋酸}} = 6.15 < \epsilon_{\text{硫酸}} = 100$)中得以增强,因此邻位取代在低介电常数的溶剂中相应下降,故 P/O 提高.这与 Laslo 等人的观点^[5]一致.但是并非冰醋酸用量越大越好,因其加入会引起转化率有所降低.所以工艺上有待寻找合适的冰醋酸用量来兼顾 P/O 和 η_{CB} 两个指标.

2.3.3 温度

由表4知, P/O 和 η_{CB} 随反应温度的变化不规则,主要是由于在液-液非均相硝化系统中温度对乳化液粘度,液-液界面张力,氯苯在酸相中的溶解度及反应速率等都有影响.另外硝化反应为一放热反应,同时混酸中的硫酸被反应生成的水稀释时还将产生稀释热,所以温度高不利于向硝化产物的方向进行,而且会造成硝酸的部分分解,但温度太低又不足以使硝酸活化.因此应选择适当的温度,在保证提供的能量足以使硝酸活化的前提下,温度越低越有利于反应的进行.

3 结论

3.1 在氯苯的硝硫酸系统中加入冰醋酸可改变反应系统的介电性质,提高一元硝化产物的对位选择性.

3.2 在一定的硝酸与氯苯配比下,对对位选择性影响最大的因素是硫酸用量,其次是冰醋酸量、反应温度和时间等.硫酸、冰醋酸用量越大,对位选择性越高.

3.3 在本实验条件下,可使硝化产物 P/O 由 1.76 提高到 2.56 (醋酸溶剂中).

(下转 56 页)

The Study on Solution Treatment of Timber Powder

Wang Zijian

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The solution treatment for wood sawdust has been studied in the paper. A simple catalyst replaces the expensive phenol-sulphonic acid, the optimum preparation conditions and material ratio in the reaction are obtained. It is shown that a high quality solution product-wooden adhesives can be given by the novel non-pollution process.

Keywords: Timber Powder, Solution treatment, adhesives

(上接 51 页)

参 考 文 献

- 1 CA.Vol.116.43403q
- 2 Albright, L.F., Hanson, C., Industrial and Laboratory Nitritions, Amer. Chem. Soc. Press, 1975
- 3 李惠萍等 郑州工学院学报.1994, 15 (3): 50-56
- 4 唐培 等 中间体化学及工艺学.化学工业出版社.1984
- 5 Laslo, P., J. Org. Chem., 1987, 52:2407

Study on the Directed Nitration of Chlorobenzene with Organic Solvents

Li Huiping Zhou Cairong Zhong Xian

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The products' distribution of chlorobenzene nitration with different organosolvents in liquid-liquid phase were studied. The effect of amount of solvents, ratio of reagents, temperature and time on the para preference were investigated by experiment. The result shows that adding suitable solvents are helpful for forming the para nitrochlorobenzene.

Keywords: Chlorobenzene(CB), nitration, Selectivity, Solvent