

GONGYEYUSHI
YANSHIXIAOHA

工业与实验室硝化

〔美〕L.F. 奥尔布赖特 主编
〔英〕C. 汉 森

化学工业出版社

工业与实验室硝化

〔美〕 L. F. 奥尔布赖特

主编

〔英〕 C. 汉森

欧育湘 余从烺 等译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系美国化学协会1975年发表的硝化专题论文集,包括25篇论文,其中23篇在美国化学协会169届年会的“工业与实验室硝化进展”讨论会上发表。全书主要可分成三部分,第一部分(1~10篇)讨论硝化机理,第二部分(11~16篇)讨论硝化动力学,第三部分(17~23篇)讨论硝化工艺。本书可供从事硝化研究的科学工作者,从事炸药、溶剂、药物和合成染料中间体等生产的技术人员以及有关专业的大专院校师生参考。

L. F. Albright; C. Hanson

INDUSTRIAL AND LABORATORY NITRATIONS

American Chemical Society 1975

工业与实验室硝化

欧育湘 余从焯 等译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $12 \frac{5}{8}$ 字数281千字 印数1—8,000

1984年4月北京第1版 1984年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3548 定价1.30元

译 序

硝化，特别是芳香族化合物的硝化，早在上世纪重有机化学工业最初得到发展时，就已经是被人们大规模应用的单元操作之一了。硝化反应不仅是制造炸药、溶剂、药物、合成染料中间体及其他一系列化工制品的一个基本过程，同时也在发展有机化学理论方面起了重要的作用。

本世纪四十年代和五十年代，C. K. Ingold 教授及其同事，在伦敦大学对硝化进行过很出色的研究，他及他的学派所发表的一系列论文，一直被认为是用来了解硝化反应最基本和最正统的文献。但Ingold论文发表后的近二十年里，有关硝化反应的研究，进展甚微，只是到了七十年代，硝化才重新引人注目，并成了很活跃的研究领域之一。

为了交流和总结有关硝化这一研究领域内的经验，1975年4月7~8号，作为美国化学协会169届年会的一部分，在美国费城举行了“工业和实验室硝化进展”讨论会，会上宣读了23篇有关硝化的论文。1975年，美国化学协会将此23篇论文连同其他两篇论文收集成册，作为专题论文集发表，取名为“工业与实验室硝化”(Industrial and Laboratory Nitrations)。该论文集的内容可分三部分，第一部分(1~10篇)讨论硝化机理及硝化副反应，第二部分(11~16篇)讨论硝化动力学，第三部分(17~23篇)讨论硝化工艺。第24篇是关于硝化甘油的喷射硝化，第25篇是关于气相硝化。论文集的内容反映了大西洋两岸各国从事硝化的化学家及化

学工程师近年来的研究成果及近代观点，如硝化机理，选择性硝化，积位 (ipso) 硝化，低温硝化，硝化产物异构体比例的控制，硝化副反应，硝化速度模型等，其中的某些内容可供我们借鉴，它们对于我国从事硝化研究的科学工作者，从事有关化工产品生产的工程技术人员，以及有关专业的大专院校师生，均有一定的参考价值。有鉴于此，我们将论文集翻译出版，以供读者需要。

译文全部按原文译出，其编排及段落划分，亦按原文处理，只对少数欠妥之处，译者予以适当的调整和改编。此外，对原文中个别费解的句子，译者加有注码解释，不过这些解释不尽正确，请读者自鉴。

限于译者水平，译文中的错误和缺点在所难免，祈求读者批评指正。再者，本书系集体翻译，虽经主译人反复审校，但在用语等方面，可能仍有不够统一的地方，请读者原谅。

本书由欧育湘同志主译，参加译校工作的还有余从煊，胡瑞江，任特生，刘敬镛，白景瑞，田淑静诸同志。此外，本书承部分同志协助描图及抄写，在此顺致谢意。

欧育湘

序 言

本论文集包括23篇在“工业和实验室硝化进展”讨论会上发表的全部论文原稿。此讨论会由美国“工业和工程化学部”主办，系美国化学协会169届年会的一部分，于1975年4月7~8号在美国费城举行。论文集的编辑享有讨论会副主席的荣誉。本论文集的发表将超出费城国际会议的范围，而使更广大的读者收益。

为什么现在召开有关工业硝化化学的会议是及时的呢？硝化，特别是芳香族化合物的硝化，早在上世纪当重有机化学工业最初得到发展时，它就已经是被人们大规模应用的单元操作之一了。对于发展人们现在所了解的有机反应机理，硝化反应也同样起了重要作用，因为它为人们提供了一个亲电取代反应的典型范例。本世纪四十和五十年代，C. K. Ingold教授及其同事在伦敦大学在这方面进行过很出色的研究（见 *J. Chem. Soc.* 1950, 2440-2473及2628-2684；1952, 28-32；1958, 4357-4374）。尽管硝化已有很长的工业应用历史，而且人们对硝化机理也进行了广泛的研究，但在这方面仍然有许多问题需要解决。近十年来，硝化过程的化学，特别是在工业条件下所进行的硝化，又重新引起了人们的注意。经过多年在一起工作，我们认为时机已经成熟，有必要召集大西洋两岸从事这方面工作的工业界和科研机关的化学家及化学工程师，举行一个大型的国际会议，对当前硝化领域的现状进行评论，费城讨论会的目的即在于此。我们尤其

关心的是，要使在工业硝化方面有所贡献的科学家，有机会交流他们的见解。过去也曾经召开过硝化会议，但举行内容这样广泛的国际会议，这还是首次。

本论文集的第一部分（1~10篇）着重讨论各个硝化化学领域和各种硝化机理，它包括了几位研究者所撰写的关于硝化副反应（包括氧化反应）和积位（ipso）硝化等问题的论文，这些论文对阐明整个硝化过程的某些特征是很有帮助的。在讨论会中，Ingold及其同事的结论曾多次被援引。Ingold等明确指出，硝鎓离子（ NO_2^+ ）是极好的硝化剂，亚硝鎓离子（ NO^+ ）也可用来硝化像酚及酚醚这一类易被硝化的芳香族化合物。本论文集的第一篇论文也报道了其他能作为硝化剂的离子。

本论文集的第二部分（11~16篇）研究硝化中经常出现的两相间的化学和物理传递过程。例如用混酸硝化芳烃时，由于反应系统中存在两种互不相溶的液相而使硝化反应复杂化，这时为了使被硝化物和硝化剂能充分接触，就必须进行搅拌，同时反应物和产物的传质和传热以及乳化液的性质等，也都是影响反应的关键性因素。

本论文集的第三部分（17~23篇）讨论各种工业操作，例如工艺改进，安全措施和新工艺等。在这一部分的某几篇论文中，对硝化化学也进行了讨论。

本论文集除上述各篇论文外，还补充了两篇论文，即第24篇和第25篇。第24篇涉及工业硝化装置的发展，即使用喷射器使液相混合。此论文是在讨论会前收到的，当时对将其编入本论文集没有给予足够的注意，但我们认为该论文很有意义，且其内容和讨论会直接有关，因此现在将它收入本论文集以使读者收益。第25篇是关于气相硝化的，它在以前举

行的美国化学协会年会中报告过。虽然本论文集的论文主要是讨论液相硝化的,但考虑到气相硝化在工业上具有重要性,故也将其收集在本论文集中。

L. F. Albright, C. Hanson

1975.10.

目 录

译序

序言

1. 亲电性硝化的制备和机理 1
G. A. Olah
 2. 芳香族化合物的硝化反应机理 56
L. M. Stock
 3. 芳香族化合物硝化的选择性 82
R. G. Coombes, J. G. Golding, L. W. Russell和G. D. Tobin
 4. 芳香族化合物硝化中积位 (Ips0) 离子的某些典型化学 ... 95
P. C. Myhre
 5. 积位 (Ips0) 硝化的若干近代进展 105
R. C. Hahn, H. Shosenji和D. L. Strack
 6. 芳胺与六氟磷酸硝鎓在硝基甲烷中的反应 115
T. Yoshida和J. H. Ridd
 7. 二硝基甲苯的硝化和氧化副反应 127
D. S. Ross和N. A. Kirshen
 8. 芳香族化合物硝化时的副反应 145
C. Hanson, T. Kaghazchi和M. W. T. Pratt
 9. 硝酸的氧化作用 172
N. C. Deno
 10. 用烷基硝酸酯硝化活泼的甲羰化合物 177
H. Feuer
 11. 苯的多相硝化 197
D. F. Schiefferle, C. Hanson和L. E. Albright
-

12. 甲苯非均相硝化的速度模型	213
J. Giles, C. Hanson和H. A. M. Ismail	
13. 甲苯在连续槽式搅拌反应器中的两相硝化	236
A. N. Strachan	
14. 氯苯在79.8%硫酸中的两相硝化	247
J. W. Chapman和A. N. Strachan	
15. 含水系统中芳香族化合物硝化的若干问题	254
C. Hanson, M. W. T. Pratt和M. Sohrabi	
16. 硝酸中葱醌的硝化	275
F. W. Evans和W. Frey	
17. 梯恩梯制造的低温工艺 第一部分 实验室研究	286
M. E. Hill, C. L. Coon等	
18. 梯恩梯制造的低温工艺 第二部分 中型试验研究	308
W. R. Hass, E. G. Fochtman, L. Ciciora和D. Yee	
19. 梯恩梯制造的低温工艺 第三部分 计算机模拟	327
R. W. Hutchinson和D. Goldstein	
20. 甲苯一硝化中异构体比例的控制	339
G. F. P. Harris	
21. 甲苯二硝化中异构体比例的控制	354
G. F. P. Harris	
22. 液态硝酸酯的安全制造及处理	362
G. S. Biasutti	
23. 由1,3,5-三酰基六氢化-均-三嗪制备黑索金	370
E. E. Gilbert, J. R. Leccacorvi和M. Warman	
24. 硝酸酯的安全制造及处理 (喷射硝化工艺)	388
B. Brunnberg	
25. γ -射线对丙烷气相硝化的影响	392
R. Lee, T. Chung和L. F. Albright	

1. 亲电性硝化的制备和机理

G. A. OLAH

芳香族化合物的亲电性硝化是人们研究最多，并且恐怕也是了解很深的有机反应^[1]，Ingold、Hughes 及其同事，在1950年同时发表了一系列总结其研究成果的有关论文^[2]，这些论文对人们了解亲电硝化反应，一直被认为是最基本的文献。因此，下述情形并不出人意料，即在这些文章发表后的几年里，普遍认为硝化方面的所有重要研究工作均已完成，不能再获得什么补充的见解了。由于这样，化学家们对硝化反应的兴趣也很快就消失了。在本世纪五十年代末，从科学的观点来看，硝化看来是最不吸引人的和没有活力的领域，在某种意义上说，Ingold及其学派对硝化所提出的为人们公认的观点随后没有得到更多的发展，但他们所完成的工作，对人们研究硝化反应的确是很有价值的。在这一时期中，某些进一步的研究，实际上只不过补充教科书或科学专题论文中少数不完备的细节。

一九七五年，即Ingold论文发表后四分之一世纪，亲电硝化又重新成了引人注目和富有生命力的领域，这次大型讨论会即足以证明此点。事实说明，当人们更多地涉及硝化工艺实践时，就必然同样要求更深入地探讨硝化机理和有关硝化的基础理论。当然，如果认为每代化学家研究的课题都是所属领域中最新的，且无需增补任何新内容，这就是一种陈旧

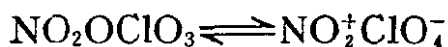
的观点。作为一个化学家，作者深感化学肯定不是一个接近终结的科学分支。在许多化学领域内，我们的知识仍然是很有限的，并且刚刚开始认识和探索。人们对硝化的重新关注，就明显地证明了这种看法。作者及其学派，很幸运能在本世纪的最后二十年，为硝化的再度引人注目有所贡献，并且为能在这次讨论会上简要地总结我们的某些研究成果和新近观点而引为很大的愉快和光荣。在报告末了，作者还试图指出某些值得继续研究和有可能获得重大进展的硝化领域。毫无疑问，展望二十五年后，即为迎接新的一世纪而召开的另一次硝化会议，将是非常引人入胜的。诚然，我们中的许多人，可能没有机会参加那次会议了，但年青的一代也许会研究我们这次会议所发表的文献，回顾我们今天所致力和探讨的课题，并以当时（2000年）更渊博的知识来评价我们的工作。作为一个里程碑，作者想将我们在1950年对硝化的认识及今天的看法加以简单的比较，并希望在2000年举行的会议上，与会者将会追溯和承认我们在硝化领域内所取得的某些成果，并对我们这一代化学家为促进这一具有很大大实际意义领域进展而做的贡献予以肯定。

制 备 部 分

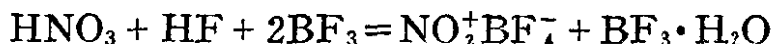
用硝鎓盐进行硝化（Olah-Kuhn 硝化）Ingold 学派^[2]阐明了由 Hantzsch^[3] 以硝酸和高氯酸制得的高氯酸硝鎓和高氯酸合氢离子混合物的性质，后来他们自己也制得了这种盐，并用 Raman 光谱对纯高氯酸硝鎓进行了研究^[2]。Ingold 的工作是很有价值的，因为他们通过动力学研究，直接证明了各反应系统中存在硝鎓离子，但当时人们对高氯酸硝鎓盐并没有什么兴趣。有一次，已故的 Ingold 博士告诉作者，放

在他抽屉里一个封口袋子中的少量高氯酸硝鎗，一天早上突然发现破碎了。某些研究者对高氯酸硝鎗盐很快就失去了兴趣，因为他们认为这种盐是一种不稳定的危险物质。

作者的亲电硝化研究是五十年代初期在匈牙利开始的，当时用高氯酸硝鎗进行研究的一个困难，完全不是来自阳离子，而是来自很不适用的高氯酸根阴离子。现在人们已充分了解，高氯酸硝鎗盐通常之所以很不稳定和易于爆炸，是由于它能形成共价酯之故。分离出来的结晶高氯酸硝鎗盐能形成少量易爆炸的高氯酸硝酰酯，硝鎗盐与硝酰酯两者按下式互成平衡：



为了制备能作为稳定硝化剂的硝鎗盐，需要采用抗衡离子(Counter ion)，此离子不会形成不稳定的酯。1956年，作者和Kuhn发表了制取四氟硼酸硝鎗盐的简易方法，并将其作为硝化剂^[4,5]。四氟硼酸硝鎗盐的制备方法，是将无水氟氢酸(HF)加至溶于硝基甲烷(CH₃NO₂)或二氯甲烷(CH₂Cl₂)等溶剂的硝酸中，然后用三氟化硼(BF₃)将溶液饱和，其反应式为：



按上述方法，可以制得几乎定量的稳定的硝鎗盐。一个尚未毕业的大学生，一个下午就可制得一磅硝鎗盐（这种盐现在在市场上已可买到）。据作者所知，在用这种盐进行硝化的二十年中，从未因其稳定性而带来任何工作上的困难。四氟硼酸硝鎗和其它氟的络盐（例如六氟磷酸硝鎗盐），都已相继作为很活泼的硝化剂被人们广泛采用。

硝鎗盐是无色且很稳定的结晶化合物，NO₂⁺BF₄⁻在高于170℃时（常压）才分解，分解时不升华，而变为其原组分：

硝酰氟(NO_2F)和三氟化硼(BF_3)。六氟铋酸盐更稳定。上述化合物之所以有较高的稳定性,部分原因可能是由于与这类氟化物相应的Lewis酸比三氟化硼的沸点较高所致。硝鎓盐可在室温下保存很长时间而不分解,故不需要冷冻或其它安全措施,但所有的硝鎓盐都很易潮解,因此贮存和处理时必须防潮。

四氟硼酸硝鎓及其他有关的硝鎓盐对芳香族化合物都是极活泼的硝化剂,其反应式可如下表示:



硝化反应系在无水条件下进行,这对某些在强酸中硝化时能被水解或氧化的化合物特别优越。例如,芳腈在一般的硝化条件下很容易水解,而且由于需要苛刻的硝化条件,故以前无法将其直接进行二硝化;但采用四氟硼酸硝鎓为硝化剂,则芳腈一硝化及二硝化的得率均甚高,且 $-\text{CN}$ 基不易被水解。

表1-1~表1-5列有芳烃、卤代芳烃、硝基芳烃、芳基羧酸酯、卤代物和芳腈的硝化结果。

表1-1~表1-5所列实验,除另有说明者外,一般都是硝化过量三倍的芳香族化合物,反应系在 20°C 下进行,产物得率系按制备时所分离出的产品量计算,而不是按对产物进行红外和色谱分析的结果计算的。也没有进行获得最佳得率条件的研究。除了那些很不活泼的被硝化物外,在一硝化时反应一般都进行很快,且得率几乎是定量的。对于二硝化和三硝化,通过延长反应时间和提高反应温度或选择适当的反应条件,也可以获得相当高的得率。

用四氟硼酸硝鎓进行的硝化系采用砒茂烷为溶剂,采用这种无酸的均相反应介质,只要被硝化物过量,则一硝化时只

表 1-1 用 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 硝化芳烃^①的结果

被硝化物	产 物	反应时间, 分	得率 ^② , %
苯	硝基苯	10	93
甲苯	硝基甲苯	10	95
邻-二甲苯	硝基-邻-二甲苯	10	91
间-二甲苯	硝基-间-二甲苯	10	90
对-二甲苯	硝基-对-二甲苯	10	93
均-三甲苯	硝基-均-三甲苯	10	89
乙苯	硝基乙苯	10	93
正-丙苯	硝基-正-丙苯	10	91
异-丙苯	硝基-异-丙苯	10	93
正-丁苯	硝基-正-丁苯	10	90
另-丁苯	硝基-另-丁苯	10	92
特-丁苯	硝基-特-丁苯	10	88
萘	硝基萘	25	79
蒽	9-硝基蒽	25	85

① 所有的硝化反应均在砒茂烷溶液中进行, 反应温度为0—5℃。

② 得率按分离出的一硝化产物计。

有少量 (<3%) 二硝化物生成。这里所说的反应介质中无酸, 并不包括反应中生成的等摩尔的四氟硼氢酸 (HBF_4) 副产物。在砒茂烷溶液中, HBF_4 以共轭酸的形式存在, 且相当稳定。上述硝化肯定比用混酸硝化优越, 因为一硝化产物在混酸相中有较高的溶解度, 故在混酸中能进行较多量的二硝化。

硝鎓盐在有机溶剂中的溶解度很低, 且有机溶剂不与 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 反应; 但 $\text{NO}_2^+\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$ 和 $\text{NO}_2^+\text{AsF}_6^-$ 易溶于 CH_3NO_2 中 (25℃ 时, 可得浓度达50%的溶液), 因此适用于制备性硝化。砒茂烷是硝鎓盐和芳香族化合物 (被硝化

表 1-2 用 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 硝化卤代芳烃和芳卤烷的结果

被硝化物	产 物	反应温度, ℃	反应时间, 分	一硝化得 率, %
氟苯	邻, 对-硝基氟苯	5	10	90
氯苯	邻, 对-硝基氯苯	10	10	92
溴苯	邻, 对-硝基溴苯	10	10	87
碘苯	邻, 对-硝基碘苯	10	10	90
三氟代甲基苯	间-硝基三氟甲基苯	30	20	20
邻-二氯苯	硝基-邻-二氯苯	50	20	85
间-二氯苯	硝基-间-二氯苯	50	20	70
对-二氯苯	硝基-对-二氯苯	50	20	70
邻-二氟苯	硝基-邻-二氟苯	50	20	80
间-二氟苯	硝基-间-二氟苯	50	20	82
对-二氟苯	硝基-对-二氟苯	50	20	85
α -氟代萘	硝基- α -氟代萘	30	20	75
β -氟代萘	硝基- β -氟代萘	30	20	79
氯苄	硝基氯苄	0	10	52
β -氟乙基苯	硝基- β -氟乙基苯	0	10	69
β -氯乙基苯	硝基- β -氯乙基苯	10	15	82
β -溴乙基苯	硝基- β -溴乙基苯	10	15	78

物)的良好溶剂, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 的砒茂烷饱和溶液的浓度约为7% (0.5 摩尔)。砒茂烷的介电常数高 ($\epsilon=44$, 这是它一个突出的优点), 且完全溶于水, 这使反应产物易于从混合物中分离出来。砒茂烷的唯一不足之处, 是冰点较高 ($+28.9^\circ\text{C}$), 但这个缺点可由其克分子冰点降低常数较高 (66.2°C) 而得到某些弥补, 即必要时, 也可用它在相当低的温度下进行硝化。还有不少溶剂, 也在不同程度上可用于硝鎓盐硝化, 其中之一是乙腈。在室温下, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 的乙腈饱和溶液的浓度约为10% (重量%)。因为乙腈是大多数芳香族化合物的良好溶剂, 且与水混溶, 所以它具有和砒茂烷同样的优

表 1-3 用 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 硝化芳香族硝基化合物和卤代芳香族硝基化合物^①的结果

被硝化物	产 物	反应温 度, °C	反应时 间, 分	硝化产物 得率, %
硝基苯	间-二硝基苯	25	20	81
α -硝基萘	二硝基萘	25	30	85
对-硝基氟苯	2,4-二硝基氟苯	30	30	78
邻-硝基氯苯	2,4-二硝基氯苯	30	30	84
2,4-二硝基氟苯	2,4,6-三硝基氟苯	120	12小时	40
对-硝基氯苯	2,4-二硝基氯苯	30	30小时	75
邻-硝基氯苯	2,4-二硝基氯苯	30	20小时	77
2,4-二硝基氯苯	2,4,6-三硝基氯苯	100	10小时	80

① 硝化2,4-二硝基氟苯和2,4-二硝基氯苯时, 用100%的硫酸为溶剂, 硝化其它化合物时, 均以砒茂烷为溶剂

表 1-4 用 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 硝化芳酸酯与芳酰卤^①的结果

被硝化物	产 物	反应温 度, °C	反应时 间, 分	一硝化产 物得率, %
苯甲酸甲酯	间-硝基苯甲酸甲酯	30	20	88
苯甲酸乙酯	间-硝基苯甲酸乙酯	30	20	79
苯甲酸丙酯	间-硝基苯甲酸丙酯	30	20	82
间-硝基苯甲酸乙酯	3,5-二硝基苯甲酸乙酯	85~90	120	60
苯甲酰氟	间-硝基苯甲酰氟	50	30	69
苯甲酰氯	间-硝基苯甲酰氯 ^②	50	30	70

① 所有的硝化均在砒茂烷溶液中进行。

② 由于反应中有副产物 HF (氟化氢) 生成, 故此化合物中的氯可被氟置换。

点。但乙腈在较高温度下能与硝鎓盐反应, 且即使在室温下也能缓慢发生反应, 因此应使用新制备的溶液, 且硝化必须在低温下进行。