

# 2,4-二氯三氟甲苯硝化的反应条件、 反应机理和热安全研究

王瑞志<sup>1</sup>, 白文帅<sup>1,2\*</sup>, 谭朝阳<sup>1,2</sup>, 张 博<sup>1,2</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 天津市本质安全化工技术重点实验室, 天津 300130)

**摘要:** 针对 2,4-二氯三氟甲苯 (2,4-DCBTF) 硝化反应, 系统地开展了反应条件、反应机理及热安全研究。通过筛选实验确定了最佳工艺条件:  $n(2,4\text{-DCBTF}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 1.1$ ,  $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 6.5$ , 反应温度 60°C, 搅拌速率 300 r/min, 反应时间 3 h, 2,4-DCBTF 的转化率为 90%, 2,4-二氯-5-硝基三氟甲苯 (2,4-DC 5-NBTF) 的选择性可达 91%。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 反应机理为  $\text{HSO}_4^-$  诱导硝化,  $\text{NO}_2^+$  进攻苯环上碳, 与  $\text{HSO}_4^-$  夺取氢协同发生, 生成 2,4-DC 5-NBTF 的路径能垒最低, 与筛选实验结论一致。测得反应焓约为 -117.72 ~ -121.11 kJ/mol。搅拌速率大于 280 r/min 后, 可以消除传质的影响, 最大累积度和 MTSR 也较低, 搅拌速率时有大幅下降。合适的加料时间为 1 h, 反应效率高, 且最大累积度和合成反应最高温度 (MTSR) 都较更短加料时间时大幅下降, 反应效率高且反应热风险低。

**关键词:** 2,4-二氯三氟甲苯; 硝化反应; 反应机理; DFT; MTSR

中图分类号: TQ203

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0100-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.018

## Study on the reaction conditions, mechanism, and thermal safety of 2,4-dichlorobenzotrifluoride nitration

WANG Rui-zhi<sup>1</sup>, BAI Wen-shuai<sup>1,2\*</sup>, TAN Zhao-yang<sup>1,2</sup>, ZHANG Bo<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Chemical Process Safety, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** This study systematically investigated the nitration reaction of 2,4-dichlorobenzotrifluoride (2,4-DCBTF), focusing on the reaction conditions, mechanism, and thermal safety. Screening experiments identified the optimal reaction conditions:  $n(2,4\text{-DCBTF}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 1.1$ ,  $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 6.5$ , reaction temperature of 60°C, stirring rate of 300 r/min, and reaction time of 3 h. Under these conditions, the conversion of 2,4-DCBTF reached 90%, with a selectivity for 2,4-dichloro-5-nitrobenzotrifluoride (2,4-DC 5-NBTF) of up to 91%. Density functional theory (DFT) calculations revealed that the reaction proceeds via an  $\text{HSO}_4^-$ -induced nitration mechanism, where the attack of  $\text{NO}_2^+$  on the benzene ring carbon and hydrogen abstraction by  $\text{HSO}_4^-$  occur synergistically. The pathway leading to 2,4-DC 5-NBTF has the lowest energy barrier, consistent with the experimental findings. The measured reaction enthalpy was approximately -117.72 to -121.11 kJ/mol. When the stirring rate exceeded 280 r/min, mass transfer effects were eliminated, and both the maximum accumulation degree and maximum temperature of the synthesis reaction (MTSR) significantly decreased compared to lower stirring rates. A suitable feeding time of 1 h was determined, which further enhanced reaction efficiency and substantially reduced the maximum accumulation degree and MTSR compared to shorter feeding times, indicating high reaction efficiency and low thermal risk.

**Key words:** 2,4-dichlorobenzotrifluoride; nitration reaction; reaction mechanism; DFT; MTSR

硝化反应作为经典的亲电芳香取代反应, 其复杂的副反应路径、固有的强放热性及中间体与产物的热不稳定性, 使之成为典型的高危化工工艺, 近年来的研究主要围绕反应机理及热安全等方面展开。多取代氟化芳烃硝化反应同样是一类非常重要的硝

化反应, 其产物可作为重要的医药、农药中间体, 也可用于偶联反应、药物分子修饰及功能材料: 如有机半导体、染料、感光材料的合成。

目前, 文献中缺乏对多取代氟化芳烃硝化反应机理方面的研究, 可以借鉴其他硝化反应的研究成

收稿日期: 2026-01-19; 修回日期: 2026-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (22208080); 河北省自然科学基金 (B2023202072); 天津市科技计划项目-京津冀协同创新项目 (24YFXTHZ00240)

作者简介: 王瑞志 (2000-), 男, 硕士生, 3357007801@qq.com; 白文帅 (1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化工安全和化工过程模拟, 通讯联系人, wsbai@hebut.edu.cn。

果<sup>[1-3]</sup>。通过密度泛函理论(DFT)与分子电子密度理论(MEDT)等计算方法,揭示硝化反应的微观过程<sup>[4]</sup>。Wang等<sup>[5]</sup>研究三唑-3-酮硝化表明,反应区域选择性主要由芳香环上碳原子的局部电子密度决定,硝酰阳离子( $\text{NO}_2^+$ )的进攻遵循形成 $\pi$ 络合物、经过渡态转化为 $\sigma$ 复合物的经典亲电取代路径。Luis等<sup>[6-7]</sup>研究苯磺酸与苯甲腈的硝化区域选择性揭示了 $\text{HSO}_4^-$ 可能作为质子萃取剂或与 $\text{NO}_2^+$ 形成活性复合物参与反应,从而显著影响反应路径与速率。

在热安全方面,有少量围绕多取代氟化芳烃硝化反应的相关研究。Yao等<sup>[8-9]</sup>通过反应量热仪(RC1e)、绝热加速量热仪(ARC)等工具,系统表征了间二甲苯、1-丙基-3-甲基咪唑硝酸盐硝化反应体系的放热量、绝热温升、起始分解温度及最大反应速率到达时间( $\text{TMR}_{\text{ad}}$ )等关键安全参数。Francesco等<sup>[10]</sup>开发了 $\Psi$ 数判据应用于4-氯三氟甲苯硝化工艺的安全监控。Maestri等<sup>[11]</sup>针对4-氯三氟甲苯硝化制4-氯-3-硝基三氟甲苯的工业过程,开发专用软件模拟冷却系统故障。

本文通过融合反应条件筛选实验、DFT计算、量热实验,系统探究2,4-二氯三氟甲苯(2,4-DCBTF)硝化反应的最优工艺、反应路径和反应热风险,并为同类高危卤代芳香族化合物的安全高效合成提供理论依据与技术参考。

## 1 试剂及仪器

实验中所用的试剂为2,4-二氯三氟甲苯(2,4-DCBTF),2,4-二氯-5-硝基三氟甲苯(2,4-DC 5-NBTF),65%硝酸( $\text{HNO}_3$ ),98%硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),碳酸氢钠,四氢呋喃。

实验中所用的仪器分别为磁力搅拌水浴锅,深圳鼎鑫宜实验设备有限公司生产;低温恒温槽,上海小蚂蚁仪器设备有限公司生产;悬臂式电动搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;循环水真空泵,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;气相色谱仪,浙江福立分析仪器有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱,天津中环电炉股份有限公司生产;反应量热仪(RC1e),梅特勒-托利多国际公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 反应条件筛选实验

为了研究不同反应条件(物料配比、反应温度、搅拌速率和反应时间)对2,4-DCBTF硝化反应转

化率和主产物2,4-DC 5-NBTF选择性的影响,设计了一系列单因素筛选实验,见表1。

表1 筛选实验的反应条件

序号	$n(2,4\text{-DCBTF}) : n(\text{HNO}_3) :$ $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$	反应温 度/ $^{\circ}\text{C}$	搅拌速率/ ( $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )	反应时 间/h
1	1:1.1	40	300	3
2	1:1.1	50	300	3
3	1:1.1	60	300	3
4	1:1.1	70	300	3
5	1:1.1	80	300	3
6	1:1.1	60	300	0.5
7	1:1.1	60	300	1
8	1:1.1	60	300	2
9	1:1.1	60	300	4
10	1:1.1	60	300	3
11	1:1.1	60	300	3
12	1:1.1	60	300	3
13	1:1.1	60	300	3
14	1:0.5	60	300	3
15	1:1	60	300	3
16	1:1.5	60	300	3
17	1:2	60	300	3
18	1:1.1	60	100	3
19	1:1.1	60	200	3
20	1:1.1	60	400	3
21	1:1.1	60	500	3

实验步骤如下:(1)配制混酸:在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下将98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 缓慢加入65%  $\text{HNO}_3$ 中配制不同比例的混酸。(2)硝化反应:将0.1 mol 2,4-DCBTF加入三口烧瓶中,开启搅拌,升温至设定温度后,滴加混酸(滴加时间约1~2 min)进行硝化反应。(3)后处理:反应结束后经冷却结晶、抽滤、碳酸氢钠溶液及水洗涤至中性,干燥后得主产物2,4-DC 5-NBTF,称重,并进一步制备样品进行气相色谱表征分析。

### 2.2 量热实验

为了研究2,4-DCBTF硝化反应的热力学数据,及搅拌速率和加料时间对硝化反应放热行为的影响,设计了7组量热实验,见表2。在 $0^{\circ}\text{C}$ 下,将1144 g 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 缓慢加入170.58 g 65%  $\text{HNO}_3$ 中配制混

酸。将配制好的混酸加入反应量热仪 RC1e 反应釜中,开启搅拌,控制反应温度 60℃,使用加料泵将 351 g 2,4-DCBTF 匀速加入釜中,加料结束后持续监测反应至放热完全。后处理与反应条件筛选实验一致。量热实验反应条件见表 2。

表 2 量热实验的反应条件

序号	1	2	3	4	5	6	7
搅拌速率/(r·min <sup>-1</sup> )	150	200	280	300	300	300	300
加料时间/h	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1.5	2

### 2.3 表征分析方法

干燥后的产物,用四氢呋喃溶剂按 1:10 的质量比溶解配制成样品进行气相色谱分析。色谱柱型号 KB-1,升温程序设定如下:载气 N<sub>2</sub>,柱流量 30 mL/min,起始温度 40℃,保持 1 min,然后以 10℃/min 的升温速率升至 280℃,保持恒温 10 min。2,4-DCBTF 转化率如式(1)所示,主产物 2,4-DC 5-NBTF 选择性如式(2)所示。

$$2,4-DCBTF \text{ 转化率} = \frac{\text{实验产物总质量}}{\text{理论产物总质量}} \quad (1)$$

$$2,4-DC 5-NBTF \text{ 选择性} = \frac{\text{实验主产物质量}}{\text{实验产物总质量}} \quad (2)$$

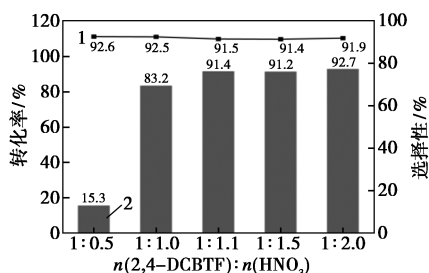
## 3 计算方法

采用 Gaussian 16 程序,在 M062X/6-311G++(d,p)水平上对硝化反应路径中各驻点进行几何结构优化,并利用内禀反应坐标(IRC)分析确认过渡态与相邻中间体的正确连接。为获得更精确的能量信息,在优化结构的基础上,使用 CCSD(T)方法计算了各驻点的单点能<sup>[12-13]</sup>。

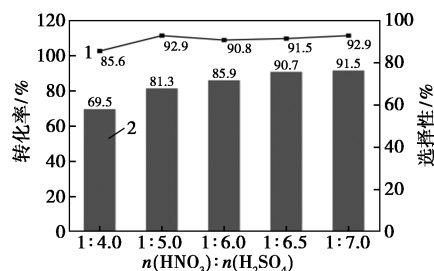
## 4 结果与讨论

### 4.1 反应条件对硝化反应的影响研究

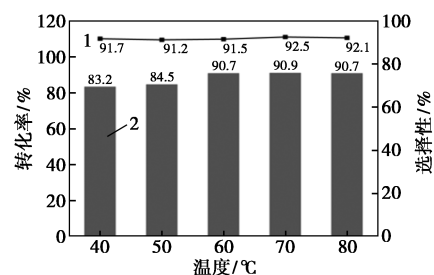
不同反应条件下,2,4-DCBTF 和 HNO<sub>3</sub> 摩尔比、HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 摩尔比、反应温度、搅拌速率和反应时间对 2,4-DCBTF 转化率和 2,4-DC 5-NBTF 选择性的影响如图 1 所示。



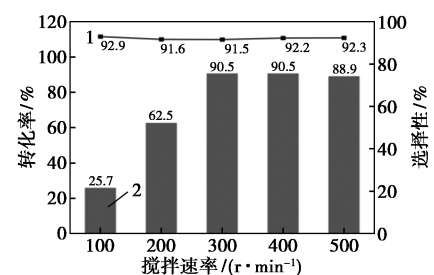
(a) 2,4-二氯三氟甲苯和硝酸摩尔比的影响



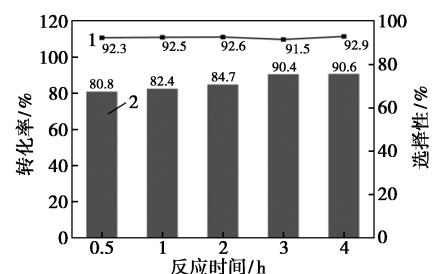
(b) 硫酸和硝酸摩尔比的影响



(c) 温度的影响



(d) 搅拌速率的影响



(e) 反应时间的影响

1—2,4-DC 5-NBTF 选择性;2—2,4-DCBTF 转化率

图 1 不同反应条件下 2,4-DCBTF 转化率和 2,4-DC 5-NBTF 选择性

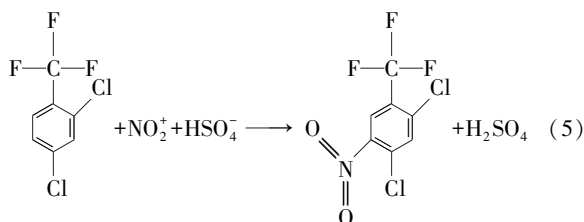
实验表明,当  $n(2,4-DCBTF):n(HNO_3)$  为 1:1.1 时,2,4-DCBTF 转化率达 91.4%,且继续增加硝酸用量对转化率提升不明显。当  $n(HNO_3):n(H_2SO_4)$  为 1:6.5 时,转化率已超 90%,继续提高硫酸比例对反应推动有限。反应温度在 60℃ 时转化率趋于稳定,升温至 80℃ 转化率增幅有限。搅拌速率达到 300 r/min 可满足传质需求,转化率为 90.5%,提高转速对转化率无进一步促进作用。反应时间达到 3 h 后转化率增长平缓。不同反应条件下,主反应基本稳定,2,4-DC 5-NBTF 选择性稳定

在 90.8%~92.9% (85.6% 除外) 范围内。

综上,筛选实验确定的最佳反应条件为: $n(2,4\text{-DCBTF}):n(\text{HNO}_3)=1:1.1$ 、 $n(\text{HNO}_3):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=1:6.5$ 、反应温度  $60^\circ\text{C}$ 、搅拌速率  $300\text{ r/min}$ 、反应时间  $3\text{ h}$ 。在此最优反应条件下,2,4-DCBTF 转化率为 90.7%,2,4-DC 5-NBTF 选择性为 91.5%,反应效率高。

#### 4.2 反应机理研究

本研究考察了两种可能的反应机理。首先,硝酸与硫酸作用生成硝酰阳离子( $\text{NO}_2^+$ )与硫酸氢根离子( $\text{HSO}_4^-$ )。随后,一种机理是  $\text{NO}_2^+$  直接亲电进攻芳环生成  $\sigma$  络合物,随后由  $\text{HSO}_4^-$  夺取质子完成取代;另一种机理为  $\text{HSO}_4^-$  诱导硝化直接参与反应,与  $\text{NO}_2^+$  共同形成络合物,脱去  $\text{H}_2\text{SO}_4$  完成取代。反应关键步骤如式(3)~(5)所示。



##### 4.2.1 $\text{NO}_2^+$ 直接硝化反应机理

$\text{NO}_2^+$  直接硝化反应机理认为,在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在时, $\text{HNO}_3$  通过质子化生成  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ,随后进一步脱水形成高活性的  $\text{NO}_2^+$  离子。 $\text{NO}_2^+$  通过亲电进攻芳环的富电子位点,形成  $\sigma$  络合物中间体,再脱去质子生成硝基取代产物。本论文研究了  $\text{NO}_2^+$  直接进攻目标碳位时可能发生的 3 条硝化反应路径,如图 2 所示,不同反应路径的能垒如图 3 所示。

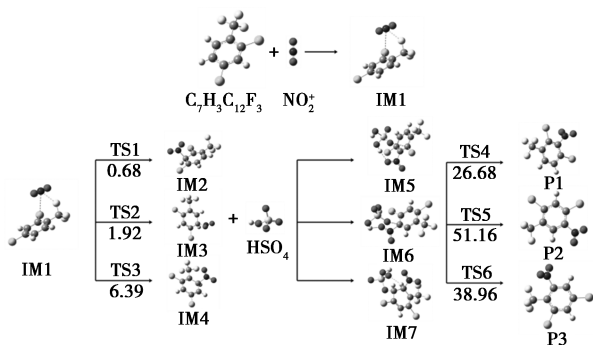
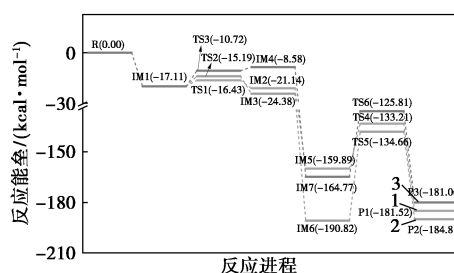


图 2  $\text{NO}_2^+$  直接硝化反应路径

$\text{NO}_2^+$  首先与 2,4-DCBTF 芳香环的  $\pi$  电子作用,形成  $\pi$  络合物中间体(IM1)。随后  $\text{NO}_2^+$  进攻 3 个可能位点(C3、C5 和 C6 位),经过渡态(TS1、TS2、



1—P1 硝化路径(R-IM1-TS1-IM2-IM5-TS4-P1);  
2—P2 硝化路径(R-IM1-TS2-IM3-IM6-TS5-P2);  
3—P3 硝化路径(R-IM1-TS3-IM4-IM7-TS6-P3)

图 3  $\text{NO}_2^+$  直接硝化能垒图

TS3)与碳原子形成  $\text{C}-\text{N}\sigma$  键,生成  $\sigma$  络合物中间体(IM2、IM3、IM4),3 条路径的能垒分别为 0.68、1.92 kcal/mol 和 6.39 kcal/mol。 $\text{HSO}_4^-$  与  $\sigma$  络合物作用,形成新的  $\pi$  络合物中间体(IM5、IM6、IM7),再经历相应过渡态(TS4、TS5、TS6),分别克服 26.68、56.16 kcal/mol 和 38.96 kcal/mol 的能垒, $\text{HSO}_4^-$  夺取质子,最终脱去  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,生成 3 种硝化产物 P1(C3 位)、P2(C5 位)和 P3(C6 位),分别为 2,4-二氯-3-硝基三氟甲苯(2,4-DC 3-NBTF)、2,4-DC 5-NBTF 和 2,4-二氯-6-硝基三氟甲苯(2,4-DC 6-NBTF)。

能垒分析表明, $\text{NO}_2^+$  直接硝化路径的决速步均为  $\text{HSO}_4^-$  夺取质子的过程。其中,生成 P1(C3 位)的路径(经由 IM1-TS1-IM2-IM5-TS4)能垒最低,为最优反应路径。而筛选实验得到的主产物是 P2(C5 位),最优反应条件下,P2 选择性高达 91.5%。显然, $\text{NO}_2^+$  直接硝化反应机理得到的结论与筛选实验结论矛盾,该机理预测不符合实际。因此,本研究进一步探讨了另一种反应机理: $\text{HSO}_4^-$  诱导硝化反应机理。

##### 4.2.2 $\text{HSO}_4^-$ 诱导硝化机理

$\text{HSO}_4^-$  诱导硝化反应机理认为, $\text{HSO}_4^-$  所带负电荷可降低芳香化合物的整体电子密度,同时使目标碳原子周围的负电荷相对富集,从而增强其对  $\text{NO}_2^+$  的亲电吸引力。通过对  $\text{HSO}_4^-$  诱导硝化机理的研究,得到 3 条可能的反应路径,其反应路径示意图、能垒图分别如图 4、图 5 所示。

如图 5 所示, $\text{HSO}_4^-$  与 2,4-DCBTF 及  $\text{NO}_2^+$  共同作用,形成  $\pi$  络合物中间体(IM8、IM9、IM10), $\text{HSO}_4^-$  通过络合作用稳定了反应中间体,进而促进  $\text{NO}_2^+$  对芳环的进攻。随后, $\text{NO}_2^+$  进攻苯环上碳、 $\text{HSO}_4^-$  夺取氢同时发生,经由  $\text{C}-\text{H}$  键断裂与  $\text{O}-\text{H}$  键形成的

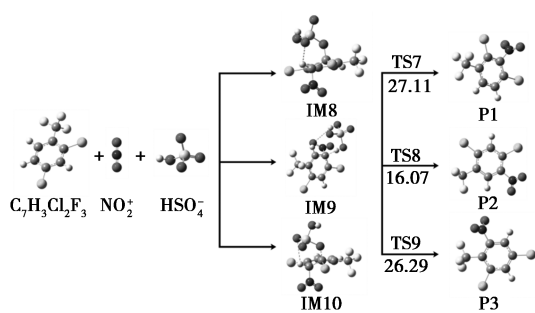
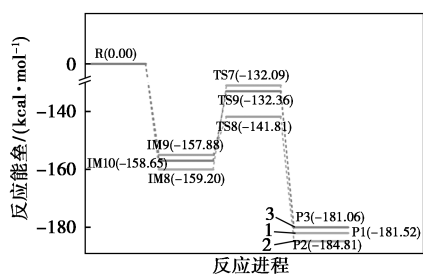


图 4 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 诱导硝化反应路径



1—P1 硝化路径(R-IM8-TS7-P1); 2—P2 硝化路径(R-IM9-TS8-P2); 3—P3 硝化路径(R-IM10-TS9-P3)

图 5 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 诱导硝化能垒图

协同过渡态(TS7、TS8、TS9),分别克服 27.11、16.07 kcal/mol 和 26.29 kcal/mol 的能垒,生成最终产物 P1、P2、P3。

能垒分析显示,决速步为 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 进攻苯环上碳和 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 夺取质子的协同过程。其中,生成 P2(C5 位)的路径(经由 IM9-TS8)能垒最低,为最优反应路径。这与筛选实验得到的主产物一致,表明该机理预测符合实际。分析原因,可能是由于 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的诱导作用,调节了芳环上的电荷分布,减弱了氯原子的定位效应,同时 C5 位空间位阻较小,因而成为最优进攻位点。理论计算表明,HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 不仅提供酸性环境,其直接参与改变了反应路径与能垒。

### 4.3 反应热安全研究

#### 4.3.1 反应焓和绝热温升

通过 7 组量热实验,可以得到不同搅拌速率和加料时间下热功率(反应放热速率,用  $q_r$  表示)随时间的变化曲线。反应放热量  $Q$  通过  $q_r$  积分计算得到,如式(6)所示:

$$Q = \int_{t_0}^{t_{end}} q_r \quad (6)$$

反应焓  $\Delta H_r$  通过式(7)计算:

$$-\Delta H_r = Q / (n_{2,4-DCBTF}) \quad (7)$$

绝热温升  $\Delta T_{ad}$  计算公式如式(8)所示:

$$\Delta T_{ad} = Q / (m_{2,4-DCBTF} \cdot c_p) \quad (8)$$

绝热条件下合成反应的最高温度 MTSR 计算公

式如式(9)所示:

$$MTSR = T + x_{ac,max} \Delta T_{ad} \quad (9)$$

其中,  $t_0$  和  $t_{end}$  为反应开始和结束的时间, s;  $n_{2,4-DCBTF}$  为 2,4-DCBTF 的总物质的量, mol;  $m_{2,4-DCBTF}$  为 2,4-DCBTF 总质量, g;  $c_p$  是 2,4-DCBTF 的比热容, J/(g·K);  $T$  是反应温度, K;  $x_{ac,max}$  是 2,4-DCBTF 的最大累积量,数值等于 1 减去加料结束时刻 2,4-DCBTF 的转化率,无量纲。

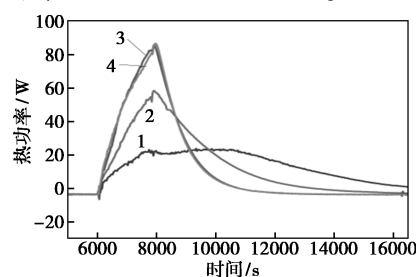
通过计算,7 组实验的  $Q$  为 188.36~193.77 kJ,  $\Delta H_r$  为 -117.72 ~ -121.11 kJ/mol,  $\Delta T_{ad}$  为 68.1 ~ 78.1 K, MTSR 计算结果见表 3。此外,我们对 7 组实验反应产物进行气相色谱分析,得到了 2,4-DCBTF 的转化率和 2,4-DC 5-NBTF 的选择性,与反应筛选实验规律基本吻合。

表 3 量热实验结果

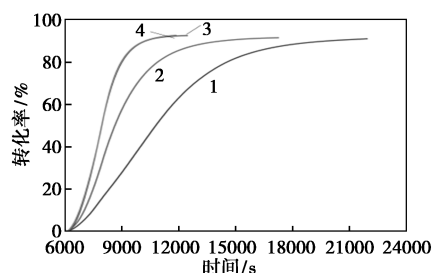
实验编号	转化率/%	选择性/%	MTSR/℃
1	94.2	90.9	118.8
2	92.1	91.4	106.2
3	90.6	92.4	93.1
4	91.8	92.6	93.7
5	90.9	92.5	74.3
6	93.9	92.9	70.4
7	93.5	91.9	70.4

#### 4.3.2 不同搅拌速率对硝化反应的影响

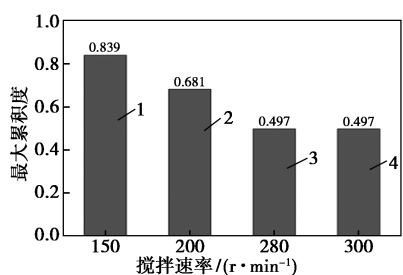
在固定加料时间(0.5 h)下,考察搅拌速率(150、200、280、300 r/min)对硝化反应热行为的影响。不同搅拌速率下的量热实验获得的热功率曲线、转化率、累积度及 MTSR 见图 6。



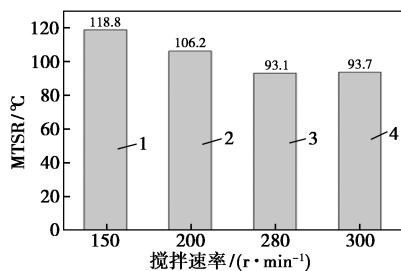
(a) 反应热功率随时间的变化曲线



(b) 转化率随时间变化曲线



(c) 不同搅拌速率下的最大累积度



(d) 不同搅拌速率下的 MTSR

1—150 r/min; 2—200 r/min; 3—280 r/min; 4—300 r/min

图6 不同搅拌速率对硝化反应的影响

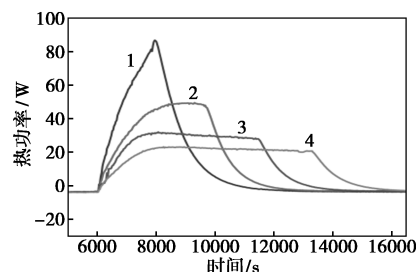
热功率随时间先快速上升至峰值至加料结束时热功率达到最大值,搅拌速率越高,热功率增长越快且峰值功率数值更大,搅拌速率为 280 r/min 和 300 r/min 时放热功率曲线接近重合。随着搅拌速率加快,转化率达到最高点所需时间也越短,最终转化率基本一致。随着搅拌速率增大,物料最大累积度和 MTSR 逐渐降低至变化趋于平稳,从 280 r/min 增加到 300 r/min 时最大累积度和 MTSR 变化很小。

由于该硝化反应属于液-液非均相体系,搅拌速率会严重影响传质过程,搅拌速率在 280 r/min 与 300 r/min 时热功率曲线基本重合,这表明搅拌速率在 280 r/min 时体系混合充分,消除了传质影响。这与反应条件筛选实验结果一致。条件筛选实验中搅拌速率为 100 r/min 和 200 r/min 时反应时间为 3 h,未完全反应,转化率较低,分别为 25.7%、62.5%。量热实验中 150 r/min 和 200 r/min 时反应时间在 3 h 时转化率分别约为 40% 和 70% (由于反应釜和搅拌桨形式不同导致转化率有所差别),反应足够时间后转化率与高搅拌速率时基本相同。此外,随着搅拌速率增大,最大累积度和 MTSR 都逐渐降低,降低了反应热失控后的最高温度,从而降低了工艺热风险。

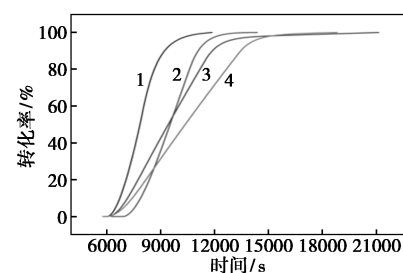
#### 4.3.3 不同加料时间对硝化反应的影响

在固定搅拌速率(300 r/min)下,设置了加料时间为 0.5、1、1.5、2 h 4 组反应,获得的实验结果见图 7。加料时间越长,热功率曲线的峰值越低,且峰

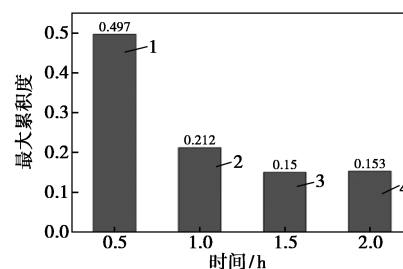
值出现的时间越晚。转化率达到最大值时间随加料时间增加而增加。最大累积度和 MTSR 随加料时间的增加逐渐降低至趋于稳定。



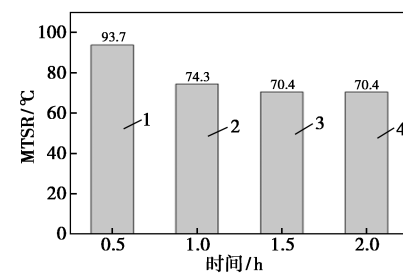
(a) 反应热功率随时间的变化曲线



(b) 转化率随时间变化曲线



(c) 不同时间下的最大累积度



(d) 不同时间下的 MTSR

1—0.5 h; 2—1 h; 3—1.5 h; 4—2 h

图7 不同加料时间对硝化反应的影响

缩短加料时间(0.5 h),单位时间内反应物大量积累,会导致反应浓度变高,反应速率加快,进而导致放热速率加快、热功率峰值更高,反应时间缩短,生产效率高。但是,物料的最大累积度和 MTSR 数值较高,潜在的热风险更高。延长加料时间(1~2 h)可使放热过程更为平缓,热功率峰值降低,物料的最大累积度和 MTSR 也随着降低,提升工艺的本质安全性。因此,选择合适的加料时间来权衡生产

效率和热风险是至关重要的。本硝化反应的适宜加料时间为 1 h, 在此加料时间下, 反应 3 h 后 2,4-DCBTF 的转化率接近 90%, 与筛选实验最优反应条件和结论吻合, 且热功率峰值、最大累积度和 MTSR 都较更短加料时间时大幅下降。

## 5 结论

本文研究了 2,4-DCBTF 硝化反应的反应条件、反应机理和热安全。具体结论如下。

(1) 通过实验筛选, 得到 2,4-DCBTF 硝化反应的最佳反应条件为:  $n(2,4\text{-DCBTF}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 1.1$ ,  $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 6.5$ , 反应温度  $60^\circ\text{C}$ , 搅拌速率  $300 \text{ r/min}$ , 反应时间 3 h。在该条件下, 2,4-DCBTF 的转化率为 90%, 2,4-DC 5-NBTF 的选择性可达 91%。

(2) 2,4-DCBTF 硝化反应的反应机理为  $\text{HSO}_4^-$  诱导硝化。 $\text{HSO}_4^-$  与 2,4-DCBTF 及  $\text{NO}_2^+$  共同作用, 形成  $\pi$  络合物, 随后  $\text{NO}_2^+$  进攻苯环上碳,  $\text{HSO}_4^-$  夺取氢协同发生, 经过渡态生成最终产物。能垒分析显示, 决速步为  $\text{NO}_2^+$  进攻苯环上碳和  $\text{HSO}_4^-$  夺取质子的协同过程。生成 2,4-DC 5-NBTF 的路径能垒最低, 为最优反应路径, 与筛选实验结论一致。

(3) 采用反应量热仪 RC1e 研究了 2,4-DCBTF 硝化反应的热力学数据和放热特性。 $\Delta H_r$  约为  $-117.72 \sim -121.11 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta T_{\text{ad}}$  约为  $68.1 \sim 78.1 \text{ K}$ 。当搅拌速率大于  $280 \text{ r/min}$  时, 可以消除传质的影响; 同时最大累积度和 MTSR 也较低搅拌速率时有大幅下降, 反应效率高且反应热风险低。延长加料时间会增加反应时长, 降低反应效率; 但同时可使放热过程更为平缓, 热功率峰值降低, 物料的最大累积度和 MTSR 也随着降低, 提升反应安全性, 合适的加料时间需权衡生产效率和热风险, 本硝化反应的适宜加料时间为 1 h。

## 参考文献

- [1] 禚华.  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$  硝解 TAT 制备 HMX 反应的理论研究[D]. 南宁: 广西大学, 2023.
- [2] 郭思琪. 两种唑类化合物硝化反应机理的理论研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2023.
- [3] Cyrille N, Idrice A, Maraf B, *et al.* Understanding the mechanism of nitrobenzene nitration with nitronium ion: A molecular electron density theory study [J]. *Chemistry Select*, 2019, 4 (45): 13313–13319.
- [4] Nourdine B, Amani D, Mokhtaria D, *et al.* Synthesis, structural determination, hirshfeld surface analysis, 3D energy frameworks, electronic and (static, dynamic) NLO properties of o-Nitroacetanilide (o-NAA): A combined experimental and quantum chemical study [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 133: 108884.
- [5] Wang K, Chen J G, Wang B Z, *et al.* Density functional theory study on the reaction of triazol-3-one with nitronium: Direct nitration versus acidic group-induced nitration [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (32): 25183–25191.
- [6] Luis R D, Mar G R, Maria A J. Unveiling the regioselectivity in electrophilic aromatic substitution reactions of deactivated benzenes through molecular electron density theory [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(30): 13626–13638.
- [7] Luis R D, Ahmad S, Elham M, *et al.* Quasi-RRHO approximation and DFT study for understanding the mechanism and kinetics of nitration reaction of benzonitrile with nitronium Ion [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2021, 1199: 113209.
- [8] Yao H, Huang J, Ni Y, *et al.* Effects of twelve organic solvents on process hazards and reaction selectivity of m-xylene nitration: Combined calorimetric technique and DFT calculations [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 406: 125097.
- [9] Yao H, Fu G, Ni Y, *et al.* Process optimization, thermal hazard evaluation and reaction mechanism of m-xylene nitration using  $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$  as nitrating reagent [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 182: 1008–1023.
- [10] Francesco M, Renato R. Kinetic-free safe optimization of a semi-batch runaway reaction: Nitration of 4-chloro benzotrifluoride [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (50): 12786–12794.
- [11] Maestri F, Curti S, Rota R. Simple Monitoring of fine chemical runaway reactions in multipurpose plants: Nitration of 2, 4-dichloro benzotrifluoride [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(6): 1980–1990.
- [12] 兰贯超, 张琳升, 刘学英, 等. DNP 热分解机理的 ReaxFF 模拟 (英文) [J]. *含能材料*, 2022, 30(5): 491–501.
- [13] 王宽. 硝基含能材料制备过程硝化反应机理与动力学研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2018. ■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>