

УДК 66.095.81

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО
НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА**

Красильникова А. А., Кондратов С. А.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДІАБАТИЧНОГО НІТРУВАННЯ
БЕНЗОЛУ І ТОЛУОЛУ**

Красильникова А. О., Кондратов С. О.

**MATHEMATICAL MODELING OF ADIABATIC NITRATION OF BENZENE
AND TOLUENE**

Krasylnikova A., Kondratov S.

Институт химических технологий

Восточноукраинского национального университета имени В. Даля

г. Рубежное, Украина

krasina@list.ru

Разработана имитационная компьютерная модель стационарного процесса непрерывного адиабатического нитрования ароматических соединений, сопровождающегося отгонкой части реакционной массы. Исследованы закономерности адиабатического нитрования бензола и толуола.

***Ключевые слова:** адиабатическое нитрование, бензол, толуол, отходы, компьютерное моделирование, отгонка, имитационная модель*

Розроблена імітаційна комп'ютерна модель стаціонарного процесу безперервного адиабатичного нітрування ароматичних сполук, що супроводжується відгонкою частини реакційної маси. Досліджено закономірності адиабатичного нітрування бензолу і толуолу.

***Ключові слова:** адиабатичне нітрування, бензол, толуол, відходи, комп'ютерне моделювання, відгін, імітаційна модель*

A simulation computer model of the stationary process of continuous adiabatic nitration of aromatic compounds, accompanied by distillation of the reaction mass were developed. Regularities of the adiabatic nitration of benzene and toluene were studied.

***Keywords:** adiabatic nitration, benzene, toluene, waste, computer modeling, distillation, simulation model*

Нитробензол и нитротолуолы – важнейшие продукты промышленного органического синтеза, основа для дальнейшего получения полимеров, красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ. В настоящее время, с точки зрения экономических показателей и требований экологии, наиболее перспективным методом получения нитросоединений ароматического ряда является адиабатическое нитрование. Сущность метода заключается в том, что процесс нитрования в смеси

серная кислота – азотная кислота – вода проводят без отвода выделяющегося тепла, при высокой температуре. Далее за счет выделенного тепла, производят концентрирование отработанной серной кислоты, после чего она возвращается в технологический цикл [1-3].

В настоящее время технология адиабатического нитрования описана более чем в 10 патентах, однако теоретические аспекты технологии не разработаны, что затрудняет проектирование промышленных установок, решение задач оптимизации и автоматического управления технологическим процессом [4-7]. Кроме того, экспериментальное изучение закономерностей непрерывного адиабатического нитрования при достаточно высоких температурах связано с рядом трудностей и повышенной опасностью. Поэтому актуальной проблемой является разработка компьютерной модели, на которой можно было бы исследовать базовые особенности технологического процесса.

Целью настоящей работы является разработка теоретических основ адиабатического нитрования, создание на этой основе имитационной компьютерной модели стационарного процесса и изучение на ней закономерностей адиабатического мононитрования бензола и толуола.

В основу исследований заложены следующие допущения:

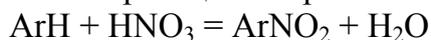
а) считали, что в реакторе непрерывного действия при повышенной температуре реакция нитрования протекает полностью. Ввиду применения на практике избытка углеводорода по сравнению с азотной кислотой, считали, что единственным продуктом является мононитропроизводное;

б) считали, что фазовые равновесия в системе устанавливаются мгновенно;

в) пренебрегали теплопотерями в окружающую среду;

г) реакционную массу рассматривали, как смесь двух несмешивающихся жидкостей: водного раствора серной кислоты и раствора нитропродукта и углеводорода. При этом теплоемкость и давление паров реакционной массы рассматривали, как аддитивную функцию составляющих, а растворы нитропродуктов и углеводородов рассматривали, как идеальные.

При разработке физико-химической модели рассматривали 2 последовательных процесса: нитрование и испарение. В процессе нитрования выделяется количество тепла Q , источниками которого есть реакция нитрования:



и сопутствующие физико-химические процессы (разбавление серной кислоты выделяющейся водой и извлечение HNO_3 из кислотной смеси) [8-9].

Для моделирования процесса испарения использовали следующий алгоритм:

а) непрерывный процесс испарения заменяли дискретным с малым шагом h количества молей однократно испаряемых продуктов. Ввиду малого значения шага считали, что при испарении h моль состав паровой фазы оставался постоянным;

б) исходя из состава реакционной массы, рассчитывали ее теплоемкость (C_p), ожидаемую температуру $t_{ож} = Q/C_p$, температуру кипения ($t_{кин}$) и состав паровой фазы: мольные доли y_i компонентов (воды, углеводорода, нитропродукта);

в) если выполнялось условие:

$$t_{ож} - t_{кин} < \varepsilon = 0,05^\circ \text{C}, \quad (2)$$

свидетельствующее о выравнивании ожидаемой температуры и температуры кипения – расчет прекращали.

Если это условие не выполнялось:

г) рассчитывали количества компонентов hy_i , переходящих в паровую фазу и их энтальпию H ;

д) пересчитывали состав и количество жидкой фазы и ее теплоту;

е) возвращались на п. б).

Расчеты проводили до тех пор, пока не начнет выполняться условие (1).

Расчет температуры кипения проводили путем решения относительно температуры t нелинейного уравнения:

$$P_{H_2O} + P_1 + P_2 = P_{am}; \quad (3)$$

где P_{H_2O} – давление паров воды над раствором серной кислоты; P_1, P_2 , – давления паров углеводорода и нитропродукта; P_{am} . – внешнее давление при котором происходит испарение

Величину P_{H_2O} как функцию состава и температуры получали интерполяцией справочных данных бикубическим сплайном. Давления P_1 и P_2 рассчитывали по уравнению:

$$P_i = \mu_i \cdot \exp\left(A_i + \frac{B_i}{t + C_i}\right) \quad (i=1,2) \quad (4)$$

где μ_i – мольная доля i -го компонента в органической фазе; A_i, B_i, C_i – параметры уравнения Антуана для давления паров i -го компонента.

Было установлено, что рассмотренный алгоритм обладает сходимостью: при уменьшении величины шага h состав и количество смеси в точке, отвечающей выполнению условия (2), стремятся к постоянному значению [10-11].

На модели адиабатического нитрования бензола и толуола выявлены следующие закономерности:

1 Если вести нитрование нитросмесью приготовленной из 99% азотной кислоты, то :

а) С увеличением избытка бензола и толуола наблюдается уменьшение температуры кипения массы и одновременное уменьшение концентрация отработанной серной кислоты.

б) При уменьшении давления в системе с 760 до 200 мм рт. ст. концентрация серной кислоты увеличивается для бензола и толуола с 81 до 84 %, то есть достигается желательная концентрация. При этом наблюдается снижение температуры кипения смеси и в процессе испарения практически весь бензол и толуол, а также большая часть нитропродукта переходят в паровую фазу.

в) При введении в систему нитросмеси, предварительно нагретой до 40°C при проведении процесса под атмосферным давлением для бензола и толуола наблюдается повышение стационарной температуры и увеличение концентрации отработанной кислоты до требуемого уровня.

2 Если вести нитрование нитросмесью приготовленной из 65% азотной кислоты, то теплоты процесса (суммы теплот нитрования и разбавления) достаточно для проведения адиабатического процесса. При уменьшении давления в системе с 760 до 100 мм рт. ст. позволяет вести процесс при температуре близкой к 100°C, а также продуктам оставаться полностью в жидкой фазе, при этом получить отработанную

серную кислоту с концентрацией не менее 72%, которую можно использовать для приготовления нитросмеси без дополнительного укрепления.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании опытно-промышленной установки адиабатического нитрования.

Литература

1. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б. Е. Беркман. // М.: Химия. – 1964. – С. 344.
2. Жилин, В. Ф. Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола [Текст] / В. Ф. Жилин, В. Д. Збарский // Рос. хим. Журнал. – 2006. – Т.50, №3. – С. 104-115.
3. Козлова, О. В. Эффективность гетерогенных катализаторов газофазного нитрования бензола [Текст] / О. В. Козлова, А. Г. Базанов, Н. Г. Зубрицкая // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2010. – № 8. – С. 52-54.
4. Jurgen Munnig. Process for the continuous preparation of nitrobenzene [Текст] / Jurgen Munnig et al. // United States Patent. – Jan. 22, 2013. - №US8,357,827 B2.
5. Li-Ping Ghen Toluene mono-nitration in semi-batch reactor [Текст]/ Li-Ping Ghen, Wang-Hua Chen, Ying Liu // Central European Journal of Energetic Materials. – 2008. - №5(2). – p.37-47.
6. Andreas Rausch. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration [Текст] / Andreas Rausch et al. // United States Patent. – Jul. 23, 2009. - №US2009/0187051 A1.
7. Philip Herkimer Groggins. Unit Processes in Organic Synthesis [Текст] / Philip Herkimer Groggins. // New York.: McGraw-Hill. – 1988. – p. 1042.
8. Tadeusz Urbanski. Chemistry and technology of explosives [Текст] / Tadeusz Urbanski. // Warszawa.: PWN–Polish Scientific publishers. – 1964. – p. 635.
9. Lenchitz, C. Thermodynamic properties of several nitrotoluenes [Текст]/ C.Lenchitz, R. W Velicky, G. Silvestro, L. P. Schlosberg // J. Chem. Thermodyn. – 1971. - №3. – p.689-692.
10. Кондратов, С. А. Модель адиабатического нитрования ароматических соединений [Текст] / С. А. Кондратов, А. А. Красильникова // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. №3/6 (63). – С. 16-21.
11. Красильникова, А. А. Моделирование непрерывного адиабатического нитрования бензола [Текст] / А. А. Красильникова, С. А. Кондратов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. №6/6 (66). – С. 15-19.