

- Е. А. Никитина, Д. С. Павлов // Научно-технический журнал «Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний». – 2010. – № 1. – С. 3–9.
9. Спосіб оперативного визначення октанового числа бензинів [Текст]: патент на корисну модель № 61644 Україна: МПК G 01 N 25/20 (2006/01) / Степанов М. Б., Василькевич О. І., Ледовських В. М., Ющенко О. В., Бондаренко С. Г., Попова Л. М., Лесик Т. В.; патентовласник: НТУУ «КПІ» – № u 2010 15901; заявл. 29.10.2010; опубл. 25.07.2011, Бюл. №14. – 6 с.
10. Степанский, Я. Ю. Корреляция между октановым числом и некоторыми параметрами окисления бензинов [Текст] / Я. Ю. Степанский, Н. П. Евмененко, Г. С. Яблонский [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 8. – С. 54–56.
11. Киселев, В. П. Альтернативные методы определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов [Текст] / В. П. Киселев, Ю. В. Киселев // Катализ и нефтехимия. – 2001. – №9-10. – С. 77–79.

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

Досліджено властивості моделі, встановлена швидкість збіжності. На прикладі нітрування бензолу показано, що температура процесу, передвіщена за моделлю, близька до літературних даних

Ключові слова: адиабатичне нітрування, ароматичні сполуки, бензол, стаціонарний процес, відходи, комп'ютерне моделювання

Разработана имитационная компьютерная модель стационарного процесса непрерывного адиабатического нитрования ароматических соединений, сопровождающегося отгонкой части реакционной массы.

Исследованы свойства модели, установлена скорость сходимости. На примере нитрования бензола показано, что температура процесса, предсказанная по модели, близка к литературным данным

Ключевые слова: адиабатическое нитрование, ароматические соединения, бензол, стационарный процесс, отходы, компьютерное моделирование

УДК 547.532:66.011

МОДЕЛЬ АДИАБАТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. А. Кондратов

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра высшей математики и компьютерной технологии*

E-mail: kondratovsa@gmail.com

А. А. Красильникова

Аспирант*

E-mail: krasina@list.ru

*Институт химических технологий

Восточноукраинского национального университета
имени Владимира Даля (г. Рубежное)
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганская область,
Украина, 93010

1. Введение

Технология нитрования ароматических соединений интенсивно развивается, что связано с возрастанием спроса на ароматические нитросоединения и расширение областей их применения. Среди появившихся за последние годы новых методов (парофазное и жидкофазное нитрование на гетерогенных катализаторах [1], ректификационное нитрование азотной кислотой [2], нитрование системами оксид азота-озон («киодай» – нитрование) [3]) наибольший практический интерес представляет адиабатическое нитрование в смеси серной и азотной кислот, позволяющее использовать тепло реакции нитрования для регенерации серной кислоты [4]. Об этом может свидетельствовать значительная патентная активность: с 1974 по 2013 г. только в США выдано 9 патентов на этот способ. Это связано с тем, что технология адиабатического нитрования позволяет уменьшить энергоемкость про-

цессов и сократить количество отходов. Вместе с тем, на сегодняшний день методы расчета и математического моделирования процессов адиабатического нитрования не разработаны. Это сдерживает использование современных методов компьютерного моделирования для анализа поиска оптимальных вариантов организации промышленного процесса.

Целью настоящей работы является разработка математической модели процессов адиабатического нитрования ароматических соединений в стационарном режиме, исследование свойств модели и ее компьютерной реализации на примере непрерывного нитрования бензола.

2. Описание модели

При разработке модели непрерывного стационарного процесса адиабатического нитрования использовали следующие допущения:

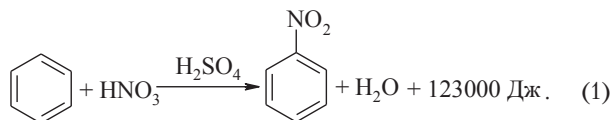
а) считали, что в системе протекает только мононитрование, пренебрегали протеканием побочных процессов: динитрованием, разложением азотной кислоты, окислением и др., вклад которых невелик [3];

б) учитывая, что нитрование ароматических соединений, в частности, бензола и толуола в смеси серной и азотной кислот (нитросмесью) – весьма быстрая реакция [5, 6], а адиабатическое нитрование протекает при достаточно высокой температуре (110-170°C [7-10]), считали, что непрерывный процесс протекает со 100% превращением в продукты мононитрования;

в) поскольку процессы нитрования проводят при весьма интенсивном перемешивании [4], считали, что равновесия физико-химических процессов в системе устанавливаются мгновенно;

г) для упрощения расчетов в модели не учитывали потери тепла в ходе процесса.

Основные вычисления по модели проводили на примере мононитрования бензола по реакции (1) для исходной нитросмеси с мольным соотношением $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,2 : 1,5$ [11], при соотношении азотная кислота : бензол 1:1.1 – 1.5 и расходе бензола 1 кмоль в единицу времени



В соответствие с принципами системного анализа химико-технологических процессов [12], систему «Адиабатическое нитрование» можно представить в виде двух последовательно связанных подсистем: «Нитрование» и «Отгонка» (рис. 1).

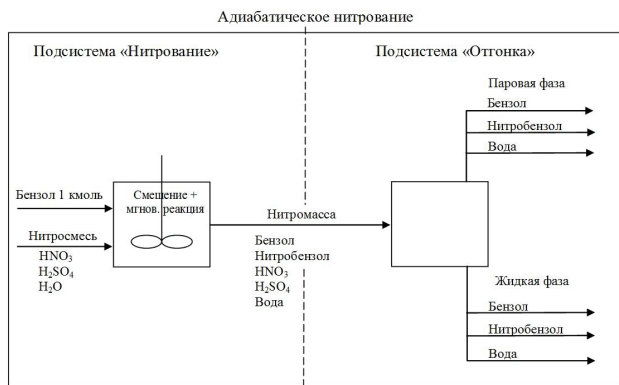


Рис. 1. Система «Адиабатическое нитрование»

В подсистеме «Нитрование» непрерывно образуется реакционная масса, состав и энтальпия которой отвечают полному превращению азотной кислоты в ходе химических и физико-химических взаимодействий, сопровождающих нитрование. Эта масса образует входной поток подсистемы «Отгонка». В этой подсистеме за счет избыточной энтальпии масса нагревается до температуры кипения и производится непрерывное испарение, и удаление с парами части воды, бензола и нитробензола. В подсистеме «Отгонка» также производится непрерывное удаление кубовой жидкости, ко-

торая состоит из смеси несмешивающихся жидкостей: раствора бензола и нитробензола и водного раствора серной кислоты (отработанной кислоты).

2.1. Подсистема «Нитрование»

Материальный баланс подсистемы «Нитрование», в соответствие с допущениями, приведенными выше, можно представить следующим образом:

Приход вещества, кмоль: бензол 1; нитросмесь: $\text{HNO}_3 - \alpha$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,2 \alpha$, $\text{H}_2\text{O} - 1,5 \alpha$.

Расход, кмоль: органический слой: нитробензол – α ; бензол – 1 – α ; отработанная кислота: $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,2 \alpha$, $\text{H}_2\text{O} - 2,5 \alpha$ (α – мольное соотношение бензол – азотная кислота).

Тепловой баланс подсистемы нитрования, в соответствие с [13], имеет вид:

$$Q_n = Q_1 + Q_2 + Q_p + Q_{\text{фх}}, \quad (2)$$

где Q_n – физическое тепло массы на выходе из подсистемы «Нитрование», кДж;

Q_1, Q_2 – физическое тепло бензола и нитросмеси на входе в подсистему «Нитрование», кДж;

$Q_p = 1,23 \times 10^5$ кДж – теплота реакции (1) в расчете на 1 кмоль реагентов;

$Q_{\text{фх}}$ – теплота физико-химических процессов, связанных с изменением состава кислотной смеси в процессе нитрования, кДж/с.

Теплоту физико-химических процессов рассчитывали по формуле [13]:

$$Q_{\text{фх}} = G_1 q_1 - G_2 q_2 - G_{\text{HNO}_3} q_{\text{HNO}_3}, \quad (3)$$

где G_1, G_2 – массовые расходы нитросмеси и отработанной кислоты, соответственно, на входе и на выходе из подсистемы «Нитрование», кг;

q_1, q_2 – удельные теплоты исчерпывающего разбавления нитросмеси и отработанной кислоты, кДж/кг;

G_{HNO_3} – массовый расход азотной кислоты на нитрование, кг;

$q_{\text{HNO}_3} = 465$ кДж/кг – удельная теплота исчерпывающего разбавления 100%-ной азотной кислоты.

Удельные теплоты исчерпывающего разбавления смесей кислот, содержащих m % масс. серной кислоты, l % масс. азотной кислоты и n % масс. воды рассчитывали по формулам Плановского [13]:

$$q = \frac{q_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot q_{\text{HNO}_3}}{q_{\text{H}_2\text{SO}_4} - (q_{\text{H}_2\text{SO}_4} - q_{\text{HNO}_3}) \cdot x}, \quad (4)$$

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,19 \cdot \left[183 - \frac{321}{n + 49} \right], \quad (5)$$

$$q_{\text{HNO}_3} = 4,19 \cdot \left[111 - \frac{312,5}{n + 98,5} \right], \quad (6)$$

где $q_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – удельная теплота исчерпывающего разбавления раствора серной кислоты, содержащего n % масс. воды, кДж/кг;

q_{HNO_3} – удельная теплота исчерпывающего разбавления раствора азотной кислоты, содержащего n % масс. воды, кДж/кг;

$$x = \frac{m}{m+1} - \text{массовая доля серной кислоты в смеси}$$

кислот в частях.

Физическое тепло исходного сырья рассчитывали, как произведение массового расхода на среднюю теплоемкость и температуру входного сырья.

2.2. Подсистема «Отгонка»

Для описания стационарного процесса в подсистеме «Отгонка» использовали имитационное моделирование по следующему алгоритму:

а) рассчитывали ожидаемую температуру реакционной смеси ($t_{\text{ож}}$, °С) на выходе из подсистемы «Нитрование» (на входе в подсистему «Отгонка») по формуле:

$$t_{\text{ож}} = \frac{Q_p}{c_{\text{рм}} \cdot m}, \quad (7)$$

где $c_{\text{рм}}$ – средняя удельная теплоемкость реакционной массы на входе в подсистему «Отгонка», кДж/(кг×К);

m – расход реакционной массы, кг;

б) рассчитывали температуру кипения реакционной смеси ($t_{\text{кип}}$), °С. Если выполнялось условие: $t_{\text{ож}} \leq t_{\text{кип}}$ которое свидетельствовало, что в системе не хватает тепла для испарения и отгонка невозможна – дальнейшие вычисления не проводили (решения нет). Если условие (8) не выполнялось – проводили следующие вычисления:

1) задавали малый расход ($\Delta m = 10^{-5} - 10^{-2}$ кмоль) паровой фазы, выведенной из подсистемы «Отгонка» в результате испарения. Поскольку Δm мало, можно приближенно считать, что в процессе удаления этой порции состав жидкой и паровой фазы и температура кипения не изменяются;

2) рассчитывали состав паровой фазы: мольные доли бензола (y_1), нитробензола (y_2), воды (y_3) и ее мольную энтальпию $h_{\text{пар}}$, кДж/кмоль;

3) уменьшали количество кмоль бензола, нитробензола и воды в жидкой фазе, соответственно, на величины $y_i \times \Delta m$ ($i=1,2,3$), а величину Q_n – на сумму энтальпий испарения компонентов:

$$Q_n^1 = Q_n^0 - \Delta m \cdot \sum_{i=1}^3 l_i y_i, \quad (8)$$

где l_i – мольная теплота испарения соответствующего компонента, Дж/моль;

4) рассчитывали температуру кипения полученного состава, возвращались на пункт 2 с новыми значениями входных параметров (состава и энтальпии) и производили расчеты до тех пор, пока не начинало выполняться условие (9):

$$t_{\text{ож}} - t_{\text{кип}} < \varepsilon = 0,1^\circ\text{C}, \quad (9)$$

В результате моделирования получили состав жидкой фазы, у которой температура равна температуре ее кипения при заданном давлении. Одновременно получили количество и состав паровой фазы, испарившейся за счет избыточной энергии, полученной в процессе нитрования.

3. Реализация алгоритма и методы расчетов

Рассмотренный алгоритм был реализован в программном коде Scilab [14] – открытого программного пакета прикладной математики, свободно распространяемого через Интернет. В программе моделирования предусмотрены следующие расчеты:

Расчет энтальпии и давления паров воды над растворами серной кислоты. Расчеты производили интерполяцией справочных данных – зависимости энтальпии [15] и давления паров воды над растворами серной кислоты [16] от концентрации H_2SO_4 и температуры с помощью бикубических сплайнов [17], построение которых осуществляли с помощью встроенной функции Scilab.

Расчет температуры кипения реакционной массы. Реакционная масса представляет собой механическую смесь двух несмешивающихся жидкостей: водного раствора серной кислоты и раствора бензола в нитробензоле. В соответствии с [18], давление пара над этой гетерогенной системой равно сумме давлений паров воды над раствором серной кислоты и сумме парциальных давлений бензола и нитробензола над их раствором. Анализируя данные по давлению паров [19], мы установили, что смеси бензола и нитробензола образуют идеальные растворы. Поэтому, в соответствии с [18], суммарное давление паров бензола и нитробензола (P , мм рт.ст.) будет описываться уравнением:

$$P = x_6 \cdot P_6^0 + x_{\text{нб}} \cdot P_{\text{нб}}^0, \quad (10)$$

где $P_6^0, P_{\text{нб}}^0$ – давления паров чистых бензола и нитробензола, мм рт.ст.;

$x_6, x_{\text{нб}}$ – их мольные доли в растворе,

С учетом того, что зависимость давлений паров чистых бензола и нитробензола от температуры (t , °С) описывается уравнением Антуана:

$$\ln P = A + \frac{B}{t+C}, \quad (11)$$

уравнение (10) принимает вид:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_6 \cdot e^{\frac{A_1+B_1}{t+C_1}} + \mu_{\text{нб}} \cdot e^{\frac{A_2+B_2}{t+C_2}} = P, \quad (12)$$

В (12) коэффициенты уравнения Антуана A, B, C получали аппроксимацией справочных данных [15] по методу наименьших квадратов в диапазоне температур 20–210°С, давление паров воды над раствором серной кислоты $P_{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитывали интерполяцией бикубическим сплайном, как описано выше.

Расчет мольной энтальпии компонентов

В расчетах использовали справочные значения мольных энтальпий испарения бензола (30600 Дж/моль) и нитробензола (44000 Дж/моль) [15]. При анализе справочных данных [15] было установлено, что зависимость давления паров воды над растворами серной кислоты от температуры в диапазоне концентраций 10 – 90 % и температур 10 – 200°С хорошо

описывается уравнением Клаузиуса–Клапейрона (13) (коэффициент детерминации 0,999):

$$\ln P = \ln A - \frac{I_{\text{исп}}(C)}{RT} \quad (13)$$

Исходя из (13), мольную энтальпию испарения воды ($I_{\text{исп}}$) из раствора серной кислоты в процессе моделирования рассчитывали следующим образом:

а) с помощью интерполяции бикубическим сплайном рассчитывали давление паров воды P_1 и P_2 для используемой концентрации серной кислоты при двух температурах: $t_1=100^\circ\text{C}$ и $t_2=200^\circ\text{C}$ (обе температуры входят в рабочий диапазон при построении сплайна);

б) из этих данных рассчитывали энтальпию испарения по формуле (14), которая получается путем решения системы из двух уравнений (13) при двух разных температурах и давлениях:

$$I_{\text{исп}} = \frac{R \cdot (\ln P_2 - \ln P_1)}{\frac{1}{t_1 + 273} - \frac{1}{t_2 + 273}} \quad (14)$$

4. Исследование модели

Исследование модели проводили на примере процесса нитрования бензола кислотной нитросмесью указанного выше состава при мольном соотношении бензол – азотная кислота: 1,1 : 1.

На первом этапе рассматривался вопрос о наличии решения задачи. В соответствии с описанным алгоритмом решение достигается в точке пересечения зависимостей температуры массы и температуры ее кипения от количества отогнанных продуктов. Если эти кривые не пересекаются – решения не существует (запаса энергии системы, полученного в процессе нитрования недостаточно для обеспечения кипения массы и испарения).

Пересечение этих кривых наблюдается в диапазоне мольных соотношений азотная кислота – бензол 1:1 – 1,5, которые предложены для адиабатического нитрования бензола в патентах [7-10]. На рис. 2 для примера приведен график для соотношения азотная кислота – бензол 1:1.

Поскольку в рассмотренной имитационной модели нитрования непрерывный процесс заменяется дискретным, возникает вопрос о сходимости метода, то есть, о его стремлении к пределу при уменьшении величины шага Δm . Для решения вопроса сходимости необходимо разработать более точный, чем (9) критерий, которым может быть точка пересечения кривых, которую можно найти следующим образом:

а) проверяем условие пересечения двух линий на интервале (m_k, m_{k+1}) (рис. 3): в точке m_k : $t_{\text{ож}}^{(1)} > t_{\text{кип}}^{(1)}$, а в точке m_{k+1} : $t_{\text{ож}}^{(2)} < t_{\text{кип}}^{(2)}$;

б) если это условие выполняется – на интервале (m_k, m_{k+1}) заменяем кривые отрезками прямых и находим координаты точки пересечения путем линейной интерполяции:

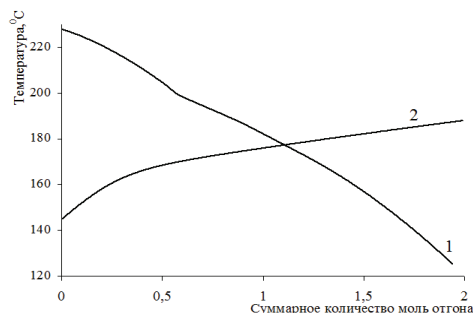


Рис. 2. Зависимость температуры массы от суммарного количества отгона: (1) – ожидаемая температура массы, $^\circ\text{C}$ (2) – нормальная температура кипения, $^\circ\text{C}$

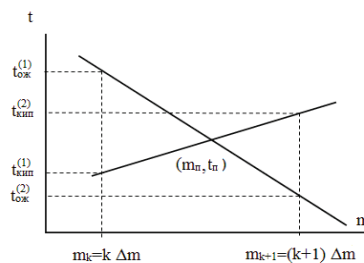


Рис. 3. Зависимость температуры t от точки пересечения m_n, t_n

Для расчета точки пересечения (m_n, t_n) следует решить систему линейных уравнений (15):

$$\begin{bmatrix} (t_{\text{ож}}^{(1)} - t_{\text{ож}}^{(2)}); & (m_{k+1} - m_k) \\ (t_{\text{кип}}^{(1)} - t_{\text{кип}}^{(2)}); & (m_{k+1} - m_k) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} m_n \\ t_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{\text{ож}}^{(1)} m_{k+1} - t_{\text{ож}}^{(2)} m_k \\ t_{\text{кип}}^{(1)} m_{k+1} - t_{\text{кип}}^{(2)} m_k \end{bmatrix}, \quad (15)$$

Это уравнение получается путем приведения к общему знаменателю двух уравнений прямых, проходящих через пары точек: для ожидаемой температуры: $(m_k, t_{\text{ож}}^{(1)})$ и $(m_{k+1}, t_{\text{ож}}^{(2)})$; для температуры кипения:

$$(m_k, t_{\text{кип}}^{(1)}) \text{ и } (m_{k+1}, t_{\text{кип}}^{(2)})$$

Для изучения сходимости рассмотренного алгоритма исследовали, как влияет величина шага Δm на координаты точки пересечения и связанные с ней величины – концентрацию отработанной серной кислоты и количественный состав паровой фазы. Как следует из данных табл. 2, уменьшение величины шага отгонки от 0,01 до 0,0001 незначительно сказывается на результатах. Это указывает, что, действительно, метод сходится, причем для получения результатов с инженерной точностью (3 верных знака) достаточно использовать шаг на уровне 0,005–0,01 кмоль. Отметим, что точка пересечения (178°C) близка к температуре адиабатического нитрования, описываемой в патентах (170°C) [7-10]. Это может служить подтверждением правильного описания моделью особенностей процесса. Несколько более низкое значение температуры по сравнению с расчетным тем, что в модели не учитывали теплотери, имеющие место в реальном процессе.

Таким образом, полученная модель обладает сходимостью, передает свойства реального процесса адиабатического нитрования и может быть использована на практике для задач проектирования и оптимальной организации технологического процесса

Таблица 1

Значения точек пересечения от зависимости от величины шага отгонки Δm

Dm, моль	Количество моль отгона паровой фазы	Нормальная температура кипения смеси	Концентрация отработанной серной кислоты	Количество моль паровой фазы		
				бензол	нитробензол	вода
0,01	1,1443	177,873	78,22	0,099	0,372	0,687
0,005	1,1447	177,870	78,20	0,099	0,368	0,681
0,002	1,1449	177,869	78,20	0,099	0,368	0,679
0,001	1,1450	177,868	78,19	0,099	0,367	0,678
0,0005	1,1450	177,868	78,19	0,099	0,367	0,678
0,0001	1,1451	177,868	78,19	0,099	0,366	0,678

5. Выводы

1. Разработана имитационная компьютерная модель стационарного процесса адиабатического нитрования ароматических соединений, позволяющая описать процесс нитрования и снятия избытка тепла за счет отгонки части реакционной массы

2. Установлена сходимость модели. На примере нитрования бензола показано, что температура процесса, предсказанная по модели, близка к заявленной в патентной литературе.

Литература

1. Грейш, А. А. Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах [Текст] / А. А. Грейш // Рос. хим. Журнал. – 2004. – Т.48, № 6. – С. 92-104.
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. Нонояма, Н. Киодай-нитрование. Альтернативный электрофильный путь к ароматическим нитросоединениям исходя из триоксида азота [Текст] / Нонояма Н., Мори Т., Судзуки Х. // Журнал органической химии. – 1998. №11. – С. 1591-1601
4. Горелик, М. В. Химия и технология ароматических соединений [Текст] / М. В. Горелик, Л. С. Эфрос // М.: Химия. – 1992 – С. 640
5. Лисицын, В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов [Текст] / В. Н. Лисицын // М.: Химия. – 1987. – С. 368
6. Перевалов, В. П. Основы проектирования и оборудования производств тонкого органического синтеза [Текст] / В. П. Перевалов, Г. И. Колдобский // М.: Химия. – 1997. – С. 154.
7. Quardos, P. A. Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale [Текст] / P. A. Quardos, Nuno M. C. Oliveira, Cristina M. S. G. Baptista // Chem. Eng. Journal. – 2005. - №108. – p.1-11
8. Verner Alexanderson. Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene [Текст] / Verner Alexanderson et al. // United States Patent. – May 23, 1978. - №4,091,042
9. 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
10. Jurgen Munnig. Process for the continuous preparation of nitrobenzene [Текст] / Jurgen Munnig, Bernd Pennemann et al. // United States Patent. – Jan. 22, 2013. - №US2013/8,357,827 B2
11. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б. Е. Беркман. // М.: Химия, 1964. – С. 344
12. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты [Текст] / М. М. Викторов. // М.: Химия, 1977. – С.360
13. Плановский, А. Н. Специальная аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей [Текст] / А. Н. Плановский // М.–Л.: ГНТИХЛ. – 1940 г. – С. 192
14. Алексеев, Е.Р. Scilab: Решение инженерных и математических задач [Текст] / Е.Р. Алексеев, О.В. Чеснокова, Е.А Рудченко // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – С. 260
15. Справочник химика. II изд. – М. – Л.: Гос. научно-техн. изд. хим. Литературы, 1966, т. 1. – С. 1072
16. Perry, R.H. Perry's chemical engineers' handbook [Текст] / R. H. Perry, D.W. Green // McGraw-Hill, 1999. – p 2582
17. Шикин, Е. В. Кривые и поверхности на экране компьютера [Текст] / Е. В. Шикин, А.И. Плис // М.: ДИАЛОГ-МИФИ, 1996. – С. 240
18. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии [Текст] / С. Уэйлес // М.: Мир, 1989. – С. 304
19. Коган, В.Б. Равновесие между жидкостью и паром [Текст] / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров // М.: Наука, 1966. – С. 1440