

УДК 66.095.81 + 66.048.1+66.048.3

doi:10.20998/2413-4295.2017.32.17

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАДИИ ОТГОНКИ БЕНЗОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ НИТРОБЕНЗОЛА АДИАБАТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**С. А. КОНДРАТОВ¹, Т. Н. ХЛЯКИНА²**¹Кафедра высшей математики и компьютерных технологий Института химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В.Дала, г. Рубежное, Луганской обл., УКРАИНА²ООО «Научно-производственное предприятие «Заря», г. Рубежное, Луганской обл., УКРАИНА

* e-mail: kondratovsa@gmail.com

АННОТАЦИЯ Методами математического и компьютерного моделирования исследована эффективность стадии отгонки бензола и воды из смеси бензол-нитробензол-вода, которая образуется при адиабатическом нитровании бензола. Рассмотрено 3 модели организации удаления: непрерывная и периодическая дистилляция в вакууме и вакуум-ректификация. Установлено, что с точки зрения материального баланса и тепловых затрат наиболее выгодным является непрерывная вакуумная ректификация в колонне с 3 ступенями разделения.

Ключевые слова: адиабатическое нитрование; стадия отгонки; вакуум-ректификация; технологический анализ; математическое моделирование.

THE TECHNOLOGICAL ANALYSIS OF THE STAGE OF BENZENE DISTILLATION IN THE MANUFACTURE OF NITROBENZENE BY ADIABATIC METHOD**S. KONDRATOV¹, T. KHLyakINA²**¹ Department of mathematics and computer technologies Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University, Rubizhne, UKRAINE² The Research and Producing Enterprise "Zarya" Ltd, Rubizhne, UKRAINE

ANNOTATION. The efficiency of the stage of distillation of benzene and water from the benzene nitrobenzene-water mixture, which is formed by adiabatic nitration of benzene, is studied with the help of mathematical and computer modeling methods. Three models of disposal organization are considered and analyzed with the help of numerical computer experiments: continuous and periodic distillation in vacuum and continuous vacuum rectification. The model equations were obtained taking into account the specific features of the processes. The first and third models describe stationary processes using systems of nonlinear algebraic equations. The second model describes the transient process using differential equations. In all models, it was assumed that, because of the low water content in the mass, the latter is completely in the vapor phase and completely goes to the distillate. In the continuous distillation model, it is provided that the distillate after condensation, including recycle reflux, is completely separated from water. It has been shown that simple continuous vacuum distillation does not completely remove benzene from the vat liquid even at high molar ratios of the distillate-vat liquid. Periodic vacuum distillation and continuous distillation make it possible to obtain a distillate with a sufficiently low content of nitrobenzene and provide a low content of benzene in the vat liquid. It has been established that from the standpoint of material balance and heat costs, the most advantageous is continuous vacuum rectification in a column contained 3 levels of separation and a sufficiently low reflux ratio (~1,5). Distillate containing up to 2% nitrobenzene should be sent to the nitration stage. The vat liquid, commodity nitrobenzene contains not more than 0.1% benzene.

Key words: adiabatic nitration; distillation stage; vacuum rectification; technological analysis; mathematical modeling.

Введение

Процессы нитрования ароматических соединений широко используют для получения исходные вещества в синтезе полимеров, красителей, пестицидов, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, добавок к топливам и полимерам [1]. Основным промышленным методом получения ароматических нитросоединений является взаимодействие азотной кислоты с ароматическим соединением в среде серной кислоты [2]. Важнейшим представителем ароматических нитросоединений является нитробензол, мировое производство которого превышает 10 млн тонн [3]. В настоящее время наиболее перспективной технологией получения нитробензола считается высокотемпературное адиабатическое нитрование [3,4]. Сущность его заключается в проведении нитрования в реакторе вытеснения при подогреве за счет теплоты реакции до температуры на выходе до

140-170 °С. Подогрев осуществляется за счет теплоты реакции. Благодаря высокой температуре время пребывания в реакторе сокращается на 1-2 порядка по сравнению с реактором перемешивания, традиционно используемым в промышленности.

Адиабатическое нитрование проводят в избытке бензола (обычно 10 %-ном), что позволяет добиться полного расхода азотной кислоты и резко сократить количество побочных продуктов: динитросоединений и фенолов [3,4].

При этом сырой нитробензол после стадий выделения и нейтрализации-промывки содержит около 10 % мольн. бензола, а также небольшие количества воды, которые необходимо удалять из готового продукта. Актуальной задачей является поиск оптимальной технологии осушки нитробензола с одновременным удалением из него воды и бензола.

Выбор оптимального технического решения является основой любой технологии. Современный

подход к поиску оптимальных решений базируется на широком использовании математических моделей и современных компьютерных технологий. Это позволяет значительно сократить время и расходы на разработку, дает возможность объективно оценить перспективные показатели технологии и наметить эффективные пути их проверки и реализации.

Цель и задачи исследований

Целью настоящей работы является анализ возможных технических решений по организации разделения: непрерывной дистилляции, периодической дистилляции и ректификации с помощью методов компьютерного моделирования и выявление оптимального варианта процесса разделения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать, исходя из имеющихся в литературе данных, модели каждого процесса разделения на основе физико-химических свойств компонентов и их смесей, а также законов и принципов химической термодинамики применительно к объекту исследований с учетом его конкретных особенностей.

2. На моделях, путем численных экспериментов, выявить закономерности и особенности протекания каждого из процессов разделения.

3. На основе сравнения показателей каждого способа выбрать оптимальный вариант процесса разделения для практического использования.

Исследование существующих решений проблемы

В настоящее время в промышленности используются 2 метода получения нитробензола. По классическому способу нитробензол получают непрерывным нитрованием бензола смесью азотной и серной кислот в реакторе перемешивания или каскаде реакторов, при 50-65 °С с использованием небольшого избытка азотной кислоты (1-3 %) по сравнению с бензолом. Далее нитробензол отделяют от отработанной кислоты, промывают растворами щелочи, соды или аммиака и водой от остатков кислоты и побочно образующихся фенолов, отстаивают от воды и направляют потребителю [4-5]. Основным потребителем нитробензола является производство анилина [6], небольшие количества остаточного бензола (менее 0,5 %) и воды не препятствуют процессу восстановления нитрогруппы и удаляются при дистилляции анилина-сырца. Поэтому проблема очистки нитробензола от бензола для классического способа не является актуальной.

Второй промышленный способ получения нитробензола (путем адиабатического нитрования) основан на взаимодействии избытка бензола с кислотной смесью в реакторах вытеснения в адиабатических условиях [3, 4, 7]. После реакции также производится отделение нитробензола от

отработанной кислоты, его нейтрализация и промывка водой. Однако, как отмечено выше, получаемый продукт содержит значительные количества бензола, который должны быть удален. В патентах, посвященных технологии адиабатического нитрования бензола [8-10] вопросы удаления остатков бензола не рассматриваются. Однако в статье [3] упоминается, что в производстве нитробензола адиабатическим способом бензол можно удалять из нитробензола путем дистилляции. Характеристики этого процесса не приводятся.

Проблема удаления непрореагировавших ароматических соединений характерна и для других процессов мононитрования. Например в производстве о- и п- нитрохлорбензолов для удаления остатков непрореагировавшего исходного хлорбензола и следов воды используют вакуумную дистилляцию [5].

Таким образом, на сегодняшний день вопрос выбора процесса разделения исследован недостаточно, не проведено сравнительного исследования эффективности разных способов.

Для разделения смесей органических жидкостей можно использовать следующие методы [11]: простую дистилляцию (непрерывную и периодическую), дистилляцию с водяным паром и ректификацию, под атмосферным давлением или в вакууме. Рассматривая системно технологию нитрования в комплексе с экологическими проблемами, метод дистилляции с водяным паром следует исключить из рассмотрения ввиду образования большого количества сточных вод, загрязненных токсичным нитробензолом. Поэтому представляет практический интерес провести на математических моделях сравнительное исследование особенностей процессов дистилляции (периодической и непрерывной) и ректификации и на основе анализа результатов выбрать наилучший вариант.

Методы исследований

В работе использовали методы математического моделирования процессов дистилляции (периодической и непрерывной) и ректификации. Расчеты по моделям проводили в среде SciLab, пакета прикладной математики, распространяемого по открытой лицензии через Интернет [12].

Исходные данные

Обозначения:

F – количество молей питания (1 кмоль);

D, W – количество молей дистиллята и куба ($D + W = F$)

x_i, y_i – мольные доли компонентов в жидкой и паровой фазах

a_i – состав питания в мольных долях.

Индексы $i = 1, 2, 3$ отвечают, соответственно, бензолу, нитробензолу и воде

Исходная смесь для моделирования содержит 0,1 кмоль бензола на 1 кмоль нитробензола и 0,5 % масс. воды.

Массовый состав смеси:

- бензол: 5,93 % (0,088 мольных долей),
- нитробензол: 93,57 % (0,880 мольных долей),
- вода: 0,5 % (0,032 мольных долей).

Содержание бензола в продукте после отгонки: не более 0,1 % масс.

Параметры уравнения Антуана для описания зависимости давления компонентов (P , мм рт. ст.) смеси от температуры (t , °C) [13]:

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{t + C}\right), \quad (1)$$

получали аппроксимацией табличных значений температур кипения компонентов при разных давлениях в диапазоне температур 0-200 °C [14] нелинейным методом наименьших квадратов. Результаты приведены в табл.1.

Средние значения теплот испарения компонентов рассчитывали по уравнению Клаузиуса-Клапейрона из линейной зависимости логарифмов давления паров от обратной абсолютной температуры [13]. Значения теплот испарения, а также справочные значения молярных теплоемкостей компонентов в жидкой фазе приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Значение параметров уравнения Антуана для компонентов смеси и коэффициент детерминации для аппроксимации (R^2) (для давлений в кПа)

В-во	Диапазон t , °C	A	B	C	R^2
C ₆ H ₆	8-220	14,365	-2888	225,3	0,99997
C ₆ H ₅ NO ₂	40-210	14,675	-4009	199,8	0,99999
H ₂ O	0-200	18,381	-3848	228,7	0,99999

При моделировании считали, что бензол и нитробензол образуют идеальный раствор, а вода – отдельную фазу. Паровую фазу считали идеальным газом.

Таблица 2 – Значения средних удельных теплот испарения (l , кДж/моль) и средних молярных изобарных теплоемкостей компонентов в жидкой фазе (C_p , КДж/(моль·К))

Параметр	Бензол	Нитробензол	Вода
l	32	51	42
C_p , [15]	0,136	0,187	0,0753

Модель непрерывной дистилляции

Цель моделирования - получение зависимости массовой доли бензола в кубе от мольного соотношения D/F , состава дистиллята и куба, остаточного давления в системе (P_{ocm}) в условиях полного удаления воды с дистиллятом.

Модель составляем в виде замкнутой системы уравнений. Первые три уравнения выражают закон сохранения масс по бензолу, нитробензолу и воде:

$$\begin{cases} x_1 \cdot W + y_1 \cdot D = a_1 \\ x_2 \cdot W + y_2 \cdot D = a_2 \\ y_3 \cdot D = a_3 \end{cases} \quad (2)$$

Последнее уравнение выражает, что в кубовой жидкости воды не остается, а количество воды в дистилляте равно ее количеству в питании. Отсюда:

$$y_3 = \frac{a_3}{D} \quad (3)$$

Парциальные давления бензола и нитробензола в соответствии с законом Рауля для идеального раствора:

$$P_{\bar{o}} = x_1 \cdot \exp\left(A_1 + \frac{B_1}{t + C_1}\right), P_{\bar{нб}} = x_2 \cdot \exp\left(A_2 + \frac{B_2}{t + C_2}\right) \quad (4)$$

При кипении остаточное давление в системе равно сумме парциальных давлений бензола, нитробензола и воды (P_{ocm}):

$$P_{\bar{o}} + P_{\bar{нб}} + P_{H_2O} = P_{ocm}, \quad (5)$$

Так как паровую фазу считаем идеальным газом, для ее компонентов отношение парциальных давлений к остаточному давлению равно мольным долям компонентов:

$$y_1 = \frac{P_{\bar{o}}}{P_{ocm}}; \quad y_2 = \frac{P_{\bar{нб}}}{P_{ocm}}; \quad y_3 = \frac{P_{H_2O}}{P_{ocm}} = \frac{a_3}{D}, \quad (6)$$

Отсюда получаем уравнение:

$$x_1 \cdot \exp\left(A_1 + \frac{B_1}{t + C_1}\right) + x_2 \cdot \exp\left(A_2 + \frac{B_2}{t + C_2}\right) + \frac{a_3}{D} = 1, \quad (7)$$

где t – температура кипения кубовой жидкости (°C) при остаточном давлении P_{ocm} .

При этом в кубовой жидкости:

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (8)$$

а количества молей кубовой жидкости и дистиллята связаны соотношением:

$$W + D = F=1. \quad (9)$$

Можно показать, что при выполнении этих условий в системе (2) только два уравнения (1 и 2 или 2 и 3) являются линейно независимыми. Отсюда, подставляя выражения для y_1 и y_2 , получаем систему из двух уравнений модели:

$$\begin{cases} x_1 \cdot \exp\left(A_1 + \frac{B_1}{t + C_1}\right) + (1 - x_1) \cdot \exp\left(A_2 + \frac{B_2}{t + C_2}\right) + \frac{a_3}{D} - 1 = 0; \\ x_1 \cdot (1 - D) + \frac{D \cdot x_1 \cdot \exp\left(A_1 + \frac{B_1}{t + C_1}\right)}{P_{ocm}} - a_1 = 0 \end{cases} \quad (10)$$

Решая систему нелинейных уравнений (10), находили величины x_1 и t , из значений которых рассчитывали мольные составы куба (x_1, x_2) и дистиллята (y_1, y_2, y_3). Из полученных величин рассчитываем массовые составы куба и дистиллята. Обобщая результаты расчетов, построили зависимость массовой доли бензола в кубе при непрерывной дистилляции от количества отогнанного дистиллята при различных остаточных давлениях при перегонке (табл. 3).

Таблица 3 – Зависимость массовой доли бензола в кубе при непрерывной дистилляции от количества дистиллята (D , кмоль на 1 кмоль питания) при разных остаточных давлениях (КПа). Начальный состав массы (в мольных долях): бензол: 0,0880; нитробензол: 0,880; вода: 0,032.

D	Массовая доля бензола в кубе при отгонке при остаточном давлении в системе, кПа				
	101,3	53,2	39,9	26,6	13,3
0,1	3,40	3,15	3,05	2,90	2,65
0,2	1,84	1,56	1,45	1,29	1,05
0,3	1,22	1,00	0,92	0,80	0,64
0,4	0,91	0,74	0,67	0,58	0,46
0,5	0,72	0,58	0,52	0,45	0,35
0,6	0,60	0,48	0,43	0,37	0,29
0,7	0,51	0,41	0,37	0,32	0,25
0,8	0,45	0,35	0,32	0,28	0,21
0,9	0,40	0,31	0,28	0,24	0,19

Как следует из приведенных данных, даже в том случае, когда большая часть продукта отгоняется с дистиллятом (вплоть до 0,9 моль на 1 моль питания), содержание бензола в кубе превышает нормативное.

Модель периодической дистилляции

Модель материального баланса периодической дистилляции, в соответствии с [13], описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dm} = \frac{y_i - x_i}{m}, \quad (11)$$

где m - количество молей отгона, x_i , y_i - мольные доли i -го компонента в жидкой и паровой фазе.

Расчет значений y_i проводили по следующему алгоритму:

а) пока в системе остается вода, ($x_3 > 0$), считали, что органика и вода образуют две отдельные жидкие фазы. Тогда при температуре кипения $t_{кип}$ давление в системе равно сумме парциальных давлений органики и воды. При этом парциальные давления компонентов органической фазы определяются из закона Рауля, а парциальное давление воды равно давлению паров чистого компонента:

$$P_{осм} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \cdot P_1^0(t_{кип}) + \frac{x_2}{x_1 + x_2} \cdot P_2^0(t_{кип}) + k \cdot P_3^0(t_{кип}), \quad (12)$$

где k – коэффициент, значение которого равно 1, если в жидкой фазе есть вода и 0 – когда ее нет.

Для нахождения мольных долей компонентов в паровой фазе, по аналогии с (7), делили обе части уравнения на $P_{осм}$:

$$\frac{x_1}{x_1 + x_2} \cdot \frac{P_1^0(t_{кип})}{P_{осм}} + \frac{x_2}{x_1 + x_2} \cdot \frac{P_2^0(t_{кип})}{P_{осм}} + \frac{k \cdot P_3^0(t_{кип})}{P_{осм}} = y_1 + y_2 + y_3 = 1 \quad (13)$$

Решая уравнение (13), находили температуру кипения и мольные доли компонентов;

б) после полного удаления воды из жидкой фазы полагали, что в уравнении (13) $k = 0$, что обеспечивает нулевое значение y_3 при дальнейшем решении системы (11).

Систему (11) решали численно методом Рунге-Кутты 4 порядка. На каждом шаге находили текущие значения температуры кипения массы и мольные доли компонентов паровой фазы, решая нелинейное уравнение (12). Решение проводили от начального значения $m_0 = 1$ кмоль до $m = 0,5$ кмоль с шагом 0,001 кмоль. Из полученных значений рассчитывали массовый состав куба и суммарный массовый состав дистиллята. По полученной таблице результатов определяли состав дистиллята при достижении в кубе 0,1 % масс. бензола.

Вместе с материальным расчетом проводили тепловой расчет. Для периодической дистилляции тепловой баланс (на нагрев 1 кмоль исходной смеси, без учета нагрева аппарата) складывается из следующих составляющих:

- теплоты, пошедшей на нагрев массы до начальной температуры кипения,
- теплоты, пошедшей на нагрев массы от начальной температуры кипения до конечной температуры кипения, связанной с изменением состава жидкой фазы;
- теплоты, пошедшей на испарение массы в процессе отгонки:

$$Q = Q_{нагр}^0 + Q_{нагр}^{н/к} + Q_{исп.}, \quad (14)$$

Первое слагаемое определяется по уравнению (15):

$$Q_{нагр}^0 = (C_1 \cdot a_1 + C_2 \cdot a_2 + C_3 \cdot a_3) \cdot m \cdot (t_{кип}^0 - t_0), \quad (15)$$

где C_1, C_2, C_3 – мольные теплоемкости жидких бензола, нитробензола, воды; a_1, a_2, a_3 – мольные доли этих компонентов в начальной смеси; $t_0 = 20$ °C и $t_{кип}^0$ – исходная температура смеси и начальная температура ее кипения, °C

Для нахождения значения $Q_{исп.}$ используем следующие рассуждения. Пусть в некоторый момент времени в системе имеется m моль кипящей смеси и из нее переходит в паровую фазу ее малая порция в количестве dm кмоль. Тогда, в соответствии с законом сохранения энергии, тепло, которое было сообщено кипящей жидкости, численно равно теплоте испарения порции, к которой добавлена теплота

нагрева пара от начальной температуры кипения до текущей:

$$dQ_{исп} = dm \cdot (y_1 \cdot l_1 + y_2 \cdot l_2 + y_3 \cdot l_3) \quad (16)$$

где y_1, y_2, y_3 – мольные доли бензола, нитробензола и воды в паровой фазе при отгонке порции; l_1, l_2, l_3 – мольные теплоты испарения этих компонентов, КДж/кмоль.

Разделив обе части уравнения (16) на dm и устремив к пределу $dm \rightarrow 0$ получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{dQ_{исп}}{dm} = y_1 \cdot l_1 + y_2 \cdot l_2 + y_3 \cdot l_3. \quad (17)$$

Решая это уравнение численно при начальном условии $Q_{исп}(m=m_0)=0$ совместно с уравнениями материального баланса до заданного содержания бензола в жидкой фазе, находим искомое значение $Q_{исп}$.

Для нахождения значения $Q_{нагр}^{н/к}$ рассмотрим следующую модель. Пусть в некотором i -том состоянии в системе находится m_i кмоль смеси, содержащей, соответственно, x_1, x_2 и x_3 мольных долей бензола, нитробензола и воды, при температуре кипения $t_{кип}^i$. Пусть после испарения малой порции смеси $\Delta m \rightarrow 0$ в системе устанавливается температура кипения $t_{кип}^{i+1}$. Процесс нагрева и испарения можно приближенно рассматривать, как нагрев m молей смеси от температуры $t_{кип}^i$ до температуры $t_{кип}^{i+1}$, с последующим испарением при температуре $t_{кип}^{i+1}$ порции Δm . В этом случае получаем приближенное разностное уравнение:

$$\Delta Q_{исп,i}^{н/к} \approx (C_1 \cdot x_1 + C_2 \cdot x_2 + C_3 \cdot x_3) \cdot m_i \cdot (t_{кип}^{i+1} - t_{кип}^i) \quad (18)$$

Значение теплоты нагрева можно получить, как сумму величин (18), вплоть до достижения требуемой остаточной концентрации бензола, по следующему алгоритму:

а) провести решение системы дифференциальных уравнений материального баланса для последовательности конечных значений m , с малым шагом, при котором получить также значение температур кипения;

б) по формуле (18) рассчитать значения приращений теплоты. На $i+1$ шаге уменьшить количество смеси на Δm молей:

$$m_{i+1} = m_i - \Delta m; \quad (19)$$

в) рассчитать сумму приращений теплоты вплоть до достижения в смеси требуемой остаточной концентрации бензола.

Результаты расчетов материального и теплового баланса периодической дистилляции представлены в табл. 4 и 5.

Модель непрерывной ректификации

Для расчета непрерывной ректификации использовали стандартную модель [11,16],

основанную на описании равновесия пар-жидкость на тарелках в предположении, что мольный поток пара является постоянным по высоте колонны. Мольные потоки жидкости в укрепляющей и исчерпывающей частях постоянны и отличаются друг от друга на величину потока питания F . Считали, что вода образует с раствором бензола в нитробензоле отдельную жидкую фазу, причем мольная доля этой фазы мала. Поэтому принимали, что вода, которая поступает с питанием, переходит полностью в паровую фазу уже на тарелке питания и далее не конденсируется. В результате жидкая фаза на любой тарелке состоит только из раствора бензола в нитробензоле, а паровая фаза в укрепляющей части состоит из бензола, нитробензола и воды. В исчерпывающей части паровая фаза состоит из бензола и нитробензола.

Таблица 4 – Зависимость количества и состава отгона смеси нитробензол (93,57 %), бензола (5,93 %) и воды (0,5 %) от условий периодической дистилляции. В знаменателе – массовая доля компонента в органической части отгона после удаления воды

P, кПа	t _{кип.} , °C		Масс. доля отгона, %	Состав отгона, % масс.		
	Начало	Конец		C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NO ₂	H ₂ O
13,3	46	139	14,6	$\frac{39,88}{41,28}$	$\frac{56,71}{58,72}$	3,41
26,6	61	160	17,53	$\frac{33,37}{34,34}$	$\frac{63,78}{65,66}$	2,85
39,9	71	174	19,53	$\frac{29,93}{30,72}$	$\frac{67,51}{69,28}$	2,56
53,2	78	184	21,14	$\frac{27,68}{28,35}$	$\frac{68,96}{71,65}$	2,36

Таблица 5 – Компоненты теплового баланса периодической дистилляции (в расчете на 1 кг товарного нитробензола)

P, кПа	Q _{нагр} ⁰	Q _{нагр} ^{н/к}	Q _{исп.}	Q
13,3	47,8	158,6	82,1	288,5
26,6	75,0	169,8	96,1	340,9
39,9	92,3	177,1	105,8	375,2
53,2	105,2	182,8	113,4	401,6

Исходя из этого, составили замкнутую систему уравнений баланса и равновесий для каждой теоретической тарелки в соответствии с [16]. Значения температур кипения и мольных долей компонентов в каждой фазе на каждой тарелке находили численным решением этой системы. Далее полученные значения пересчитывали в массовые доли. Расчеты проводили следующим образом. Мольный расход питания принимали $F = 1$ кмоль/с. Задавали величину остаточного давления в колонне (13,3-52,3 кПа), флегмового числа $R = 0,5-1,5$, а также количество теоретических тарелок и номер тарелки

питания. (снизу). Далее, решая систему уравнений модели, подбирали такой расход дистиллята D (с точностью до 0,001), чтобы массовое содержание бензола в кубовой жидкости составляло 0,085-0,1 %.

Расчет затрат тепла на проведение ректификации (Q , КДж/кг питающей смеси) без учета теплопотерь проводили по формуле [16]:

$$Q = Q_W + Q_F, \quad (20)$$

где Q_W – расход теплоты в кубе-испарителе от греющего теплоносителя, КДж/кг питания; Q_F – расход тепла в подогревателе исходной смеси (до температуры кипения), КДж/кг питания.

При этом:

$$Q_W = Q_0 + G_D \cdot c_D \cdot t_D + G_W \cdot c_W \cdot t_W - G_F \cdot c_F \cdot t_F, \quad (21)$$

где G_D , G_W , G_F – массовые расходы дистиллята, кубовой жидкости и питания (в расчете на 1 кг кубовой жидкости); c_D , c_W , c_F – удельные теплоемкости дистиллята, кубовой жидкости и питания, КДж/(кг·град); t_D , t_W , t_F – температуры кипения дистиллята, кубовой жидкости и питания, °С; Q_0 – теплота, отдаваемая охлаждающей воде в дефлегматоре-конденсаторе:

$$Q_0 = G_D \cdot (1 + R) \cdot \sum_{i=1}^3 l_i \cdot x_i, \quad (22)$$

где l_i – удельная теплота испарения i -го компонента, Кдж/кг; x_i – массовая доля этого компонента.

$$Q_F = G_F \cdot c_F \cdot (t_F - t_0), \quad (23)$$

где t_0 – температура исходной смеси перед нагреванием.

Для расчета расхода тепла на 1 кг товарного нитробензола делили полученное значение расхода тепла на долю кубовой жидкости по отношению к питанию.

В предварительных вычислительных экспериментах было установлено, что позитивные результаты наблюдаются уже для простейшей колонны, состоящей из 3 теоретических тарелок (питание подается на тарелку №2). Результаты расчетов представлены в таблицах 6 и 7.

Обсуждение результатов

Анализируя результаты таблиц 3-7, можно сделать следующие выводы:

а) непрерывная дистилляция не позволяет получить нитробензол с низким содержанием остаточного бензола (не более 0,1 % масс.) при мольном соотношении дистиллят-кубовая жидкость вплоть до 1:9 и остаточном давлении от 760 до 50 мм рт. ст. Поэтому далее этот процесс не рассматривался;

б) периодическая дистилляция и непрерывная ректификация позволяют получить нитробензол с низким содержанием нитробензола. При этом массовая доля кубовой жидкости, товарного нитробензола, увеличивается с уменьшением остаточного давления в системе с 52,2 до 13,3 КПа.

в) выход нитробензола в случае вакуум-ректификации несколько выше, чем в случае периодической дистилляции. При ректификации при давлении 13,3 КПа он превышает 93 %, а в случае дистилляции в тех же условиях выход составляет ~85 %. Напротив, содержание нитробензола в дистилляте значительно выше в случае периодической дистилляции (58,72 % по сравнению с 0,54 % в ректификации).

Из приведенных данных следует, что расход тепла на периодическую дистилляцию несколько выше по сравнению с ректификацией. Это связано с тем, что в непрерывной ректификации можно не учитывать тепло, пошедшее на нагрев массы до рабочей температуры, так как система длительно работает в стационарном режиме, и вклад этой величины в тепловой баланс достаточно мал.

Напротив, в периодической дистилляции вклад тепла на нагрев аппарата будет существенным, поскольку после каждой операции отгонки приходится перед выгрузкой охлаждать аппарат и его содержимое, а затем после загрузки снова нагревать.

Отметим, что непрерывная ректификация хорошо накладывается на непрерывный многотоннажный процесс получения нитробензола с точки зрения возможности длительной работы после

Таблица 6 – Результаты моделирования работы ректификационной колонны. P – остаточное давление в колонне, КПа R – флегмовое число; D – расход дистиллята, кмоль/кмоль питания, m_W , m_D – массовые доли расхода кубовой жидкости и дистиллята по отношению к питанию в %, за теоретическую тарелку с номером 0 принят куб колонны

P, КПа	R	D	m, %		Дистиллят, % масс.			Температура на тарелках, °С			
			m _W	m _D	Бзл	Нб	H ₂ O	0	1	2	3
13,3	0,5	0,119	93,68	91,65	0,50	7,85	138	130	96	37	
			6,32	99,46	0,54						
	1,0	0,119	93,64	91,99	0,15	7,86	138	130	91	29	
			6,36	99,84	0,16						
	1,5	0,119	93,64	92,06	0,07	7,87	138	128	85	27	
			6,36	99,92	0,08						
26,6	0,5	0,124	92,02	84,64	8,11	7,25	160	154	128	87	
			7,98	91,25	8,75						
	1,0	0,120	92,53	90,75	1,51	7,74	160	154	127	62	
			7,47	98,36	1,64						
	1,5	0,119	93,64	91,80	0,35	7,85	160	162	116	49	
			6,36	99,63	0,37						
39,9	0,5	0,136	91,83	71,50	22,38	6,12	174	169	145	119	
			8,17	76,16	23,84						
	1,0	0,121	93,42	88,90	3,50	7,60	174	168	143	83	
			6,58	96,22	3,78						
	1,5	0,120	93,54	90,69	1,57	7,74	174	168	142	72	
			6,46	98,30	1,70						
53,2	0,5	0,146	90,77	63,26	31,32	5,41	184	180	157	136	
			9,23	66,88	33,12						
	1,0	0,125	93,00	83,55	9,30	7,14	184	180	157	107	
			7,00	89,98	10,02						
	1,5	0,12	93,52	90,18	2,10	7,72	184	178	151	83	
			6,48	97,72	2,28						

Таблица 7 – Результаты расчета теплового баланса ректификационной колонны. Q_W – расход теплоты в кубе-испарителе от греющего теплоносителя, КДж/кг питания, Q_F – расход тепла в подогревателе исходной смеси, КДж/кг питания Q_S – суммарный расход тепла на получение 1 кг товарного нитробензола. R – флегмовое число

P , КПа	R	D	Q_W , КДж/кг	Q_F , КДж/кг	Q_S , КДж/кг
13,3	0,5	0,119	183,1	40,2	238,4
13,3	1	0,119	200,3	40,2	256,8
13,3	1,5	0,119	217,9	40,2	275,6
26,6	0,5	0,124	208,5	63,4	295,5
26,6	1	0,12	223,2	63,4	309,7
26,6	1,5	0,119	228,6	63,4	311,9
39,9	0,5	0,136	215,8	78,9	320,9
39,9	1	0,121	221,0	78,9	321,0
39,9	1,5	0,12	236,9	78,9	337,5
52,3	0,5	0,146	227,3	89,7	349,2
52,3	1	0,125	230,4	89,7	344,2
52,3	1,5	0,12	241,8	89,7	354,5

пуска в автоматическом режиме. При этом для нагрева можно частично использовать тепло, выделяющееся в процессе нитрования. В отличие от этого, периодическая дистилляция достаточно трудно сочетается с непрерывностью других стадий, стадию периодической дистилляции трудно автоматизировать и использовать для ее проведения тепло реакционной массы. Кроме того, дистиллят, который должен возвращаться на стадию нитрования, содержит значительные количества нитробензола, которые неизбежно будут колебаться в условиях периодического процесса. Это может создавать проблемы получения качественного продукта на стадии нитрования.

Таким образом, отмеченные недостатки не позволяют рекомендовать процесс периодической дистилляции для проведения отгонки бензола и воды в производстве нитробензола адиабатическим методом. Наиболее приемлемым способом является вакуум-ректификация. По результатам моделирования она может позволить получать с высоким выходом нитробензол, содержащий минимальное количество бензола, так и небольшие количества дистиллята (около 6 % масс) с весьма низким содержанием нитробензола, который следует возвращать на стадию нитрования.

Выводы

1. На математических моделях рассмотрена возможность удаления из нитробензола, получаемого путем адиабатического нитрования, избытка бензола и воды, остающейся после промывка, с использованием методов непрерывной и периодической дистилляции и непрерывной ректификации.

2. Показано, что непрерывная дистилляция не позволяет получить продукт с низким содержанием бензола даже при высоком соотношении дистиллято-кубовая жидкость. Периодическая дистилляция и непрерывная ректификация позволяют получить продукт с низким содержанием бензола.

4. В периодической дистилляции энергозатраты несколько выше, чем в ректификации. Одновременно наблюдается более низкий выход товарного нитробензола и отмечается высокое содержание нитробензола в дистилляте, который возвращается на стадию нитрования.

5. Ректификация требует более низких энергозатрат и позволяет получать товарный нитробензол с более высоким выходом и дистиллят с низким содержанием нитробензола.

6. На основании анализа результатов моделирования и технологического анализа для удаления остатков бензола и воды рекомендуется использовать непрерывную вакуум-ректификацию.

Список литературы

1. **Nitration** / in Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. Fifth edition // N.-Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2007 – V.17 – P. 32-38, 63-72.
2. **Agrawal, J. P.** Organic chemistry of explosives / **J. P. Agrawal, R. Hodgson** // N.-Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 416 p.
3. **Guenkel, A.** The adiabatic mononitrobenzene process from the bench scale in 1974 to a world capacity approaching 10 million МТРУ in 2012 [Электронный ресурс] – URL <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2013-1155.ch001>.
4. **Жилин, В. Ф.** Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола / **В. Ф. Жилин, В. Л. Збарский** // *Росс. Хим журнал*. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 104-115.
5. **Беркман, Б. Е.** Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов / **Б.Е.Беркман** // М.: Химия, 1964. – 344 с.
6. **Franck, H. G.** Industrial aromatic chemistry: raw materials-processes-products / **H. G. Franck, J. W. Stadelhofer** // *Springer Science & Business Media*, 2012. – p. 194.
7. **Guenkel, A.** Nitrobenzene via an adiabatic reaction / **A. Guenkel, H. Prime, J. Rae** // *Chem. Eng.* – 1981. – V.88, N 16 – P. 50 - 58.
8. **Guenkel, A. A. Rae, J. M. Hauptmann, E. G.** Nitration process : пат. 5313009 США. – 17.05.1994.
9. **Knauf, T., Merkel, M.** Process for the production of nitrobenzene by adiabatic nitration : пат. 9284256 США. – 15.03.2016.
10. **Knauf, T., Racoes, A., Raush, A. K., Wulf, D.** Method for producing nitrobenzene by adiabatic nitriding : пат. 8729309 США. – 20.05.2014.
11. **Касаткин, А. Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию. М: ПрофиКС, 2009 – 753 с.
12. **Алексеев, Е. Р.** Scilab: Решение инженерных и математических задач / **Е. Р. Алексеев, О. В. Чеснокова, Е. А. Рудченко**. — М. : ALT Linux ; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 260 с.
13. **Петлюк, Ф. Б.** Многокомпонентная ректификация / **Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов** // М.: Химия, 1983.– 304с.
14. **Kaye & Laby Tables of Physical & Chemical Constants** (2017) Chapter: 3 Chemistry. Section: 3.4 Vapour pressures. SubSection: 3.4.4 Vapour pressures from 0.2 to

- 101.325 kPa. [Электронный ресурс] – URL: http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_4/3_4_4.html.
15. Краткий справочник физико-химических величин / ред. **К. П. Мищенко, А. А. Равдель**. Л.: Химия, 1974. – С. 14, 22, 28
 16. **Анисимов, И. В.** Математическое моделирование и оптимизация ректификационных установок / **И. В. Анисимов, В. И. Бодров, В. Б. Покровский** // М.: Химия, 1975. – 216 с.
 7. **Guenkel, A., Prime, H., Rae, J. ()**. Nitrobenzene via an adiabatic reaction. *Chem. Eng.*, 1981, Vol. **88**, 16, 50 – 58.
 8. **Guenkel, A. A. Rae, J. M. Hauptmann, E. G.** Nitration process : Pat. 5313009 USA. – 17 May 1994.
 9. **Knauf, T., Merkel, M.** Process for the production of nitrobenzene by adiabatic nitration : Pat. 9284256 USA. – 15 March 2016.
 10. **Knauf, T., Racoos, A., Raush, A. K., Wulf, D.** Method for producing nitrobenzene by adiabatic nitriding : Pat. 8729309 USA. – 20 May 2014.
 11. **Kasatkin, A. G.** Basic processes and apparatuses of chemical technology: design guide. М.: ProfiKS, 2007, 753.
 12. **Alekseev, E. R., Chesnokova, O. V., Rudchenko, E. A.** Scilab. The solution of engineering and mathematical problems. М.: ALT Linux ; BINOM. The laboratory of knowledges, 2008, 260.
 13. **Petyuk, F. B., Serafimov, L. A.** Multicomponent rectification. М.: Chemistry, 1983, 304.
 14. **Kaye & Laby Tables of Physical & Chemical Constants** Chapter: 3 Chemistry. Section: 3.4 Vapour pressures. SubSection: 3.4.4 Vapour pressures from 0.2 to 101.325 kPa. 2017, Available: http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_4/3_4_4.html.
 15. A brief reference book of physical and chemical quantities / ed. **K. P. Mishenko, A. A. Ravdel**. L.: Chemistry, 1974, 14, 22, 28
 16. **Anisimov, I. V., Bodrov, V. I., Pokrovskiy, V. B.** Mathematical modeling and optimization of rectification plants М.: Chemistry, 1975, 216.

Bibliography (transliterated)

Сведения об авторах (About authors)

Кондратов Сергей Алексеевич – Доктор химических наук, профессор, Институт химических технологий Восточнoукраинского национального университета имени Владимира Даля, профессор кафедры высшей математики и компьютерной технологии; г. Рубежное, Луганская область, Украина; e-mail: kondratovsa@gmail.com.

Serhii Kondratov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University, Professor of the department of mathematics and computer technologies; Rubizhne, Ukraine; e-mail: kondratovsa@gmail.com.

Хлякина Татьяна Николаевна – начальник отдела развития ООО «Научно-производственное предприятия «Заря», аспирант кафедры высшей математики и компьютерной технологии; г. Рубежное, Луганская область, Украина; e-mail: tnx@zaryachem.com.

Tatyana Khlykina – the head of the department of developments of The Research and Producing Enterprise “Zarya” Ltd, postgraduate of the department of mathematics and computer technologies of the Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University; Rubizhne, Ukraine; e-mail: krasina83@gmail.com.

Пожалуйста, ссылаетесь на эту статью следующим образом:

Кондратов, С. А. Технологический анализ стадии отгонки бензола в производстве нитробензола адиабатическим способом / **С. А. Кондратов, Т. Н. Хлякина** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 32 (1254). – С. 104-111. – doi:10.20998/2413-4295.2017.32.17.

Please cite this article as:

Kondratov, S., Khlykina, T. The technological analysis of the stage of benzene distillation in the manufacture of nitrobenzene by adiabatic method. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **32** (1254), 104–111, doi:10.20998/2413-4295.2017.32.17.

Будь ласка, посилайте на цю статтю наступним чином:

Кондратов, С. О. Технологічний аналіз стадії відгонки бензену у виробництві нітробензену адиабатичним методом / **С.О. Кондратов, Т. М. Хлякіна** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 32 (1254). – С. 104-111. – doi:10.20998/2413-4295.2017.32.17.

АНОТАЦІЯ Методами математичного та комп'ютерного моделювання досліджено порівняну ефективність стадії відгонки бензену та води із суміші бензен – нітробензен – вода, що утворюється при адиабатичному нітруванні бензолу. Розглянуто 3 моделі організації процесу видалення: неперервна, періодична дистиляція у вакуумі й безперервна вакуумна ректифікація. Встановлено, що з точки зору матеріального балансу та витрат тепла найбільш вигідним є вакуумна ректифікація у колонії з 3 ступенями розділення.

Ключові слова: адиабатичне нітрування; стадія відгонки; вакуум-ректифікація; технологічний аналіз; математичне моделювання.

Поступила (received) 07.09.2017