

## ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 66.095.81

А.О. Красильнікова, С.О. Кондратов

### Математичне моделювання адіабатного мононітрування толуену

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля,  
вул. Леніна, 31, м. Рубіжне, Луганська обл., 93010, Україна*

За допомогою математичної моделі досліджено закономірності адіабатного нітрування толуену до нітротолуену з одночасною відгонкою продуктів реакції. Показано, що проведення процесу під залишковим тиском 600 мм рт. ст. дозволяє за рахунок енергії у формі тепла хімічної реакції здійснити відгонку летких компонентів і отримати відпрацьовану сульфатну кислоту з концентрацією не менше 88%, яку можна використовувати для приготування нітросуміші без додаткового укріплення. На відміну від класичного способу, в процесі адіабатного нітрування, створюються дві вихідні суміші: сульфатна кислота – нітротолуен (кубова рідина) і толуен – нітротолуен – вода. Для виділення суміші нітротолуенів вони повинні оброблятися порізно.

**Ключові слова:** адіабатне нітрування, толуен, математична модель, склад фаз, тиск, температура, концентрація.

A.O. Krasylnikova, S.O. Kondratov

### Mathematical Modeling of the Adiabatic Mononitration of Toluene

*Institute of Chemical Technologies of Volodymyr Dahl East-Ukrainian National University,  
31, Lenin Str., Rubizhne, Luhansk reg., 93010, Ukraine*

The regularities of adiabatic nitration of toluene to nitrotoluene with a simultaneous distillation of the reaction products were investigated on the mathematical model developed by the authors. The influence of molar input ratio toluene – nitric acid, pressure in the system, mass temperature at the input on the composition of liquid and vapor phases at the output was studied. It was shown that carrying out the process under the residual pressure of 600 mm Hg allows to fully transfer the products to the vapor phase due to the heat of reaction and to obtain the spent sulfuric acid with the concentration not less than 88 %, which can be used for nitrate mixture preparation without additional consolidation. The obtained results indicate that in the process of adiabatic nitration, unlike the classical method, two output mixtures can be obtained: sulfuric acid – nitrotoluene (bottom products) and toluene – nitrotoluene – water. In order to extract commercial nitrotoluene, they should be treated separately.

**Key words:** adiabatic nitration, toluene, mathematical model, composition of phases, pressure, temperature, concentration.

*Стаття поступила до редакції 20.08.2014; прийнята до друку 25.12.2014.*

#### Вступ

Мононітротолуени (МНТ) – найважливіші продукти промислового органічного синтезу, що використовуються у синтезі полімерів, барвників, вибухових речовин [1]. У промисловості їх отримують у вигляді суміші ізомерів шляхом гетерофазного нітрування толуену в суміші сульфатної

та нітратної кислот [1]. При цьому створюється значна кількість відпрацьованої сульфатної кислоти. Її регенерація вимагає значних енергетичних витрат і супроводжується екологічними проблемами.

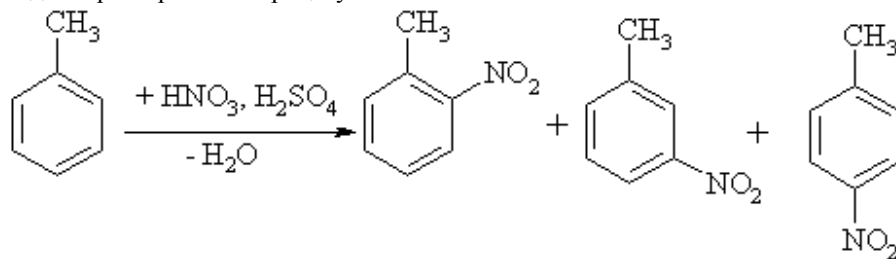
З точки зору вимог економіки, енергетики та екології під сучасну пору найбільш перспективним методом промислового синтезу нітросполук

ароматичного ряду є адіабатне нітрування. Сутність цього методу полягає у проведенні нітрування ароматичного вуглеводню в суміші «сульфатна кислота – нітратна кислота – вода» без відводу енергії у формі тепла, яка виділяється у технологічному процесі. Далі за рахунок цього тепла проводять концентрування відпрацьованої сульфатної кислоти, після чого остання повертається у технологічний цикл [1, 2]. За останні 10 років тільки у США з'явилося понад 10 патентів, що стосуються технології адіабатного нітрування. Незважаючи на значну зацікавленість цією технологією, теорія і моделювання цього процесу розроблені недостатньо. Це ускладнює пошук ефективних технологічних рішень, проектування промислових установ, розв'язання проблем оптимізації та автоматичного управління технологічним процесом тощо. Тому актуальною проблемою є розробка комп'ютерної моделі адіабатного нітрування толуену, на якій можна було б досліджувати базові особливості технологічного процесу.

## I. Аналіз літературних даних

Більша частина публікацій з адіабатного нітрування – це патенти, що стосуються нітрування бензолу [3-7]. Неперервне адіабатне нітрування толуену описано в патентах [8-11]. Загальним для всіх технічних рішень є: проведення нітрування з використанням надлишку ароматичного вуглеводню, щоби уникнути утворення динітросполук і протікання безперервного процесу за високої стаціонарної температури (до 453 К), яка регулюється складом і відносною кількістю використовуваної кислотної нітросуміші.

У роботах [12, 13] розроблено математичну модель стаціонарного процесу адіабатного нітрування бензолу, яка дозволяє розраховувати температуру, склад рідкої та парової фаз і концентрацію відпрацьованої сульфатної кислоти на виході з реактору після відгону. В основу математичної моделі покладено розгляд матеріального і теплового балансів фазових рівноваг складних гетерофазних сумішей продуктів мононітрування, що складаються з органічної частини (бензол і нітробензол) і відпрацьованої кислоти. Цей підхід можна розглядати, як загальний для моделювання адіабатного нітрування ароматичних сполук. Тому, досліджували можливість поширення цієї моделі на процес адіабатного мононітрування толуену, вивчення на моделі впливу технологічних параметрів на вихідні характеристики процесу.



(1)

## II. Опис математичної моделі адіабатного нітрування толуену

Під час складання математичної моделі мононітрування толуену, відповідно до [1], приймали, що технологічний процес протікає за надлишку толуену. Внаслідок цього можна вважати, що нітрування протікає тільки з утворенням мононітротолуенів за схемою (1).

Вважали, що нітратна кислота використовується у кількості, що еквімолекулярна толуену, нітрування перебігає зі 100%-ною конверсією за  $\text{HNO}_3$ , а відпрацьована кислота містить тільки сульфатну кислоту та воду. У відповідності з [14], вважали, що вихідна суміш (технічний МНТ) має наступний ізомерний склад: *o*-ізомер: 60%, *m*-ізомер: 4%, *p*-ізомер: 36%. Енергія у формі тепла хімічної реакції (1) для утворення такої суміші становить 142 кДж/моль [13].

За рахунок протікання сильно екзотермічної реакції (1) маса в реакторі нагрівається до температури кипіння робочого розчину і частина вмісту реактору відганяється, що знімає надмірне тепло.

Маса в реакторі уявляє собою двофазну систему. Неорганічна фаза містить сульфатну кислоту і воду, органічна – нітротолуен і толуен. Можна вважати, що рівновагова парова фаза над розчинами сульфатної кислоти з концентрацією до 90% складається тільки з води. Тому, при кипінні маси утворюватиметься гетероазеотроп, що складається з води, толуену і нітротолуену. Температуру кипіння маси і склад парової фази можна знайти рішенням нелінійного рівняння (2), яке виражає адитивність тисків парів органічної та неорганічної фаз, які не змішуються:

$$P_{\text{атм}} = P_{\text{H}_2\text{O}}(C, T) + x_m \cdot P_m^0 + x_{\text{нт}} \cdot P_{\text{нт}}^0 = \\ = P_{\text{атм}} \cdot (y_{\text{H}_2\text{O}} + y_m + y_{\text{нт}}), \quad (2)$$

де  $P_{\text{атм}}$  – тиск у системі, мм рт. ст.;

$P_{\text{H}_2\text{O}}(C, T)$  – тиск пари води над сульфатною кислотою з концентрацією  $C$  (%) і температурі  $T$ ;

$x_m, x_{\text{нт}}$  – мольні частки толуену і нітротолуену в органічній фазі;

$P_m^0(T), P_{\text{нт}}^0(T)$  – рівноваговий тиск пари над чистими толуеном і нітротолуеном за температури  $T$ ;

$y_{H_2O}$ ,  $y_m$ ,  $y_{nm}$  – мольні частки води, толуену і нітротолуену в паровій фазі, а за аналогією з нітруванням бензолу [12] вважали, що органічна фаза є ідеальним розчином, а парова фаза – ідеальним газом, тобто:

$$y_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{атм}}; y_m = \frac{x_m \cdot P_m^0}{P_{атм}}; y_{nm} = \frac{x_{nm} \cdot P_{nm}^0}{P_{атм}}. \quad (3)$$

Залежність тиску пари чистих компонентів від температури описується рівнянням Антуана:

$$\ln P_i = A_i + \frac{B_i}{T + C_i}, \quad (4)$$

де  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – емпіричні сталі, які одержані з експериментальних даних [15].

Процеси нітрування і відгону з реактору розглядали, як послідовні. Після реакції маса (у розрахунку на 1 кмоль завантаженого толуену) набуває додаткової ентальпії за рахунок суми ентальпій реакції і розбавлення кислотної суміші водою, що виділяється [16]. Виходячи зі складу реакційної маси, розраховували її температуру кипіння  $T_{кун.}$  і сподівану температуру маси  $T_{сн.}$ :

$$T_{сн.} = \frac{\Delta H_{рф}}{\bar{C}_{рф}}. \quad (5)$$

де  $\Delta H_{рф}$  – зміна ентальпії рідкої фази, Дж;

$\bar{C}_{рф}$  – її середня теплоємність, Дж/К.

При цьому можливі наступні випадки. Якщо  $T_{кун.} \geq T_{сн.}$ , то енергії у формі тепла системи недостатньо для випаровування. Якщо  $T_{кун.} < T_{сн.}$ , то система має надлишкову енергію, достатньою для нагріву до температури кипіння і випаровування частини маси.

Під час розрахунку кількості та складу відгону неперервний процес відгону замінювали послідовністю кроків дискретних процесів. Використовували наступний алгоритм:

а) задавали малу кількість моль речовин ( $h$ ), які переходять у парову фазу. Зважаючи на малість, вважали, що в процесі випаровування склад рідкої і парової фаз не змінюється; по закінченні переходу склад рідкої фази змінюється стрибком;

б) розраховували кількість моль компонентів, які перейшли в парову фазу на  $i$ -тому кроці та залишилися у паровій фазі, знаходили сумарні кількості компонентів, що перейшли в парову фазу за  $N$  кроків;

в) розраховували ентальпію, теплоємність і сподівану температуру  $T_{сн.}$  рідкої фази після відходу  $h$  моль у парову фазу;

г) розраховували температуру кипіння рідкої фази на  $i$ -тому кроці;

д) якщо після  $i$ -го кроку виконується нерівність:  $T_{сн.} > T_{кун.}$  – величину  $i$  збільшували на одиницю й поверталися на крок б) алгоритму. В іншо-

му випадку розрахунки закінчували та отримували рівноваговий склад рідкої і парової фаз. Обидві фази мають однакові температури (з точністю, забезпечуваною величиною  $h$ ).

Деталі алгоритму та розрахункових методів наведені в [12].

### III. Результати та обговорення

**3.1. Дослідження математичної моделі.** Властивості моделі вивчали на прикладі процесу нітрування толуену кислотної нітросуміші з мольним співвідношенням  $HNO_3: H_2SO_4: H_2O = 1: 1,28: 2$  [1], за співвідношення нітратна кислота: толуен 1:(1,1-2) і витраті толуену 1 кмоль, що використовуються у промисловості.

На першому етапі розглядалося питання про наявність рішення завдання для адиабатного нітрування толуену. У відповідності до описаного алгоритму рішення досягається в точці перетину залежностей температури маси та температури її кипіння від кількості відігнаних продуктів. Якщо ці криві не перетинаються, рішення не існує (запасу енергії системи, отриманого в процесі нітрування, недостатньо для забезпечення кипіння маси і випаровування).

Було встановлено, що перетин цих кривих спостерігається в діапазоні мольних співвідношень нітратна кислота – толуен 1:(2-2,2). На рис. 1, для прикладу, наведено графік для співвідношення нітратна кислота – толуен 1:1 за атмосферного тиску 760 мм рт. ст. (101325 Па). Ці результати показують, що, аналогічно бензолу, під час нітрування толуену внутрішньої енергії у формі тепла процесу вистачає для кипіння і відгону частини суміші органіки та води з рідкої фази.

**3.2. Вплив технологічних чинників на процес нітрування толуену.** Під час нітрування толуену практично важливо отримати відповідь на питання: за яких умов у результаті адиабатного нітрування можливо отримати відпрацьовану кислоту

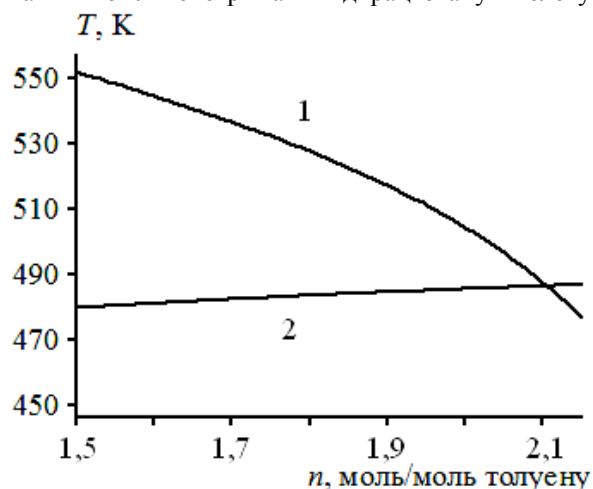


Рис. 1. Залежність температури маси від сумарної кількості відгону ( $n$ ): 1 – сподівана температура маси; 2 – температура кипіння.

з такою концентрацією сульфатної кислоти, щоби її можна було використовувати для приготування нітросуміші без додаткового концентрування? Розрахунки показують: якщо використовувати для приготування нітросуміші 99% нітратну кислоту, то для отримання нітросуміші зазначеного складу концентрація сульфатної кислоти повинна скласти не нижче 82%. Тому, для розглянутої моделі досліджено умови отримання відпрацьованої кислоти з вказаною концентрацією і склад органічної та парової фаз, що утворюється при цьому. З числа вхідних чинників досліджували вплив мольного співвідношення толуен – нітратна кислота, залишкового тиску в системі, температури маси на вході.

**1) Вплив співвідношення толуен - нітратна кислота.** Як впливає з рис. 2, із збільшенням надлишку толуену спостерігається зменшення температури нормального кипіння маси і одночасне зменшення концентрації відпрацьованої сульфатної кислоти. Це пов'язано з тим, що в органічному шарі збільшується вміст легколетючого компоненту (толуену), що супроводжується зниженням температури кипіння гетероазетропів «вода – сульфатна кислота – толуен – нітротолуен» і, відповідно, збагаченням парової фази толуеном за рахунок зниження у них води, що видаляється з сульфатнокислотного розчину.

**2) Вплив тиску в системі.** Розрахунки за моделлю проводили за залишкового тиску в системі, який дорівнював 600-760 мм рт. ст., за мольного співвідношення толуен-нітратна кислота 1,1:1. Як впливає з даних табл. 1, під час зменшення залишкового тиску в системі з 760 до 600 мм рт. ст. спостерігається зниження температури кипіння суміші, а концентрація відпрацьованої кислоти залишається практично сталою. Необхідно відзначити, що в процесі випаровування практично весь толуен і велика частина нітротолуену переходять у парову фазу. У міру зниження тиску в системі відбувається збільшення ступеня переходу нітротолуену в парову фазу з 96% до 100% від загального вмісту (табл. 1).

Таким чином, проведення технологічного процесу відгону під вакуумом дозволяє отримувати сульфатну кислоту з необхідною концентрацією і одночасно повністю перевести органічні продукти в парову фазу за рахунок енергії у формі тепла хімічної реакції. Це дозволяє уникнути стадії відділення продуктів нітрування від відпрацьованої кислоти, замінивши її на відділення від води після конденсації парової фази.

**3) Вплив попереднього підігріву нітросуміші.** Суттєвим чинником, що впливає на процес, є температура вхідної нітросуміші. Під час нагріву нітросуміші до 303 К під час проведення процесу під атмосферним тиском спостерігається підвищення стаціонарної температури та збільшення концентрації відпрацьованої кислоти до необхідного рівня (рис. 3, 4).

Таблиця 1  
Залежність температури кипіння і концентрації відпрацьованої кислоти від залишкового тиску в системі

P, мм рт. ст.	T <sub>кип.</sub> , К	C <sub>вк.</sub> , %	Парова фаза, моль/моль завантаженого толуену		
			Толуен	МНТ	Вода
760	487	88,1	0,1	0,96	1,06
700	484	88,2	0,1	0,97	1,07
650	481	88,2	0,1	0,99	1,07
600	478	88,2	0,1	0,99	1,07

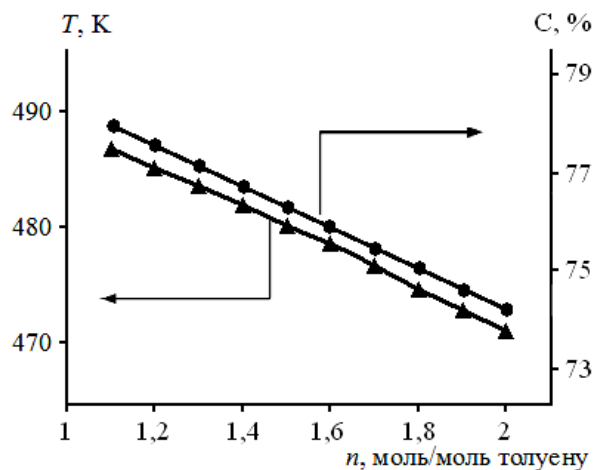


Рис. 2. Залежність температури кипіння (Т) і концентрації відпрацьованої сульфатної кислоти (С) від співвідношення толуен – нітратна кислота в системі (n).

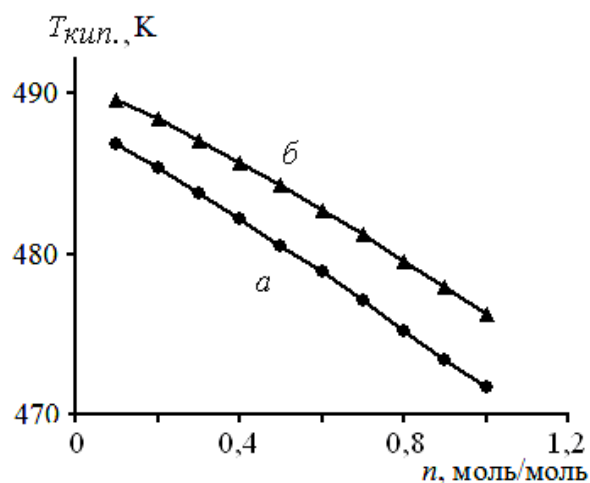


Рис. 3. Залежність температури кипіння (T<sub>кип.</sub>) від співвідношення толуен – нітратна кислота в системі (n): а – без підігріву; б – при додатковому підігріву.

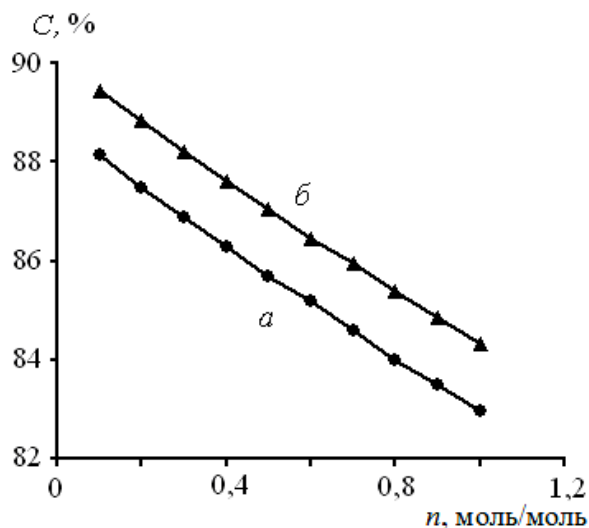


Рис. 4. Залежність концентрації відпрацьованої сульфатної кислоти (С) від співвідношення толуен – нітратна кислота в системі (n): а – без підігріву; б – при додатковому підігріві.

Результати моделювання показують, що енергії, що виділяється у процесі адіабатного нітрування, у сумі з фізичним теплом вхідних реагентів, вистачає для відгону води, що утворюється, та отримання відпрацьованої кислоти з концентрацією

88%, яку можна повертати у технологічний цикл для виготовлення нітросуміші. При цьому, на виході утворюються 2 продукти: відгін, що містить МНТ, толуен та воду та кубова рідина, що містить сульфатну кислоту й МНТ. Тому виділення технічного МНТ треба проводити у два технологічних потоки. Для виділення МНТ з кубової рідини слід проводити відокремлення органічного шару, його промивку, нейтралізацію, сушку. Для виділення МНТ з відгону необхідно відокремити органічний шар, у разі необхідності нейтралізувати і відігнати толуен разом з водою у вакуумі. Але в разі проведення стадії та відгонки адіабатного нітрування за пониженого тиску (не більше 600 мм рт.ст.) теоретично можна переводити всі органічні продукти у парову фазу, що спрощує процес виділення.

## Висновки

**1. Розроблено математичну модель** безперервного адіабатного нітрування толуену з відгонкою маси за рахунок енергії у формі тепла процесу.

**2. Виявлено вплив на процес вхідних** технологічних чинників: мольного співвідношення толуен – нітратна кислота, залишкового тиску в системі, температури маси на вході.

## Література

1. Б.Е. Беркман, Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов (Химия, Москва, 1964).
2. В.Ф. Жилин, В.Д. Збарский, Рос. хим. журнал, 50 (3), 104 (2006).
3. P.A. Quardos, M.C. Nuno, C.M.S. Oliveira, Baptista G. Chem. Eng. Journal, 108 (1), 1 (2005).
4. A. Verner et al., US Patent №4091042 (1978).
5. R. Andreas et al., US Patent № 7781624 (2010).
6. M. Jurgen et al., US Patent № 8357827 (2013).
7. D. Ralf et al., US Patent № 6583327 (2003).
8. V.F. Gaeth, R.F. Vera, US Patent № 7709693 (2010).
9. U. Klingler et al., US Patent № 6528690(2003).
10. Li-Ping Ghen, Wang-Hua Chen, Ying Liu, Central European Journal of Energetic Materials, 5 (2), 37 (2008).
11. H. Raghunath, L. Ade, D. Reddy, Catalysis Today, 125, 74 (2007).
12. С.А. Кондратов, А.А. Красильникова, Восточно-европейский журнал передовых технологий, 3/6 (63), 16 (2013).
13. А.А. Красильникова, С.А. Кондратов, Восточно-европейский журнал передовых технологий, 6/6 (66), 15 (2013).
14. И.Л. Кнунянц, Химическая энциклопедия (Большая Российская энциклопедия, Москва, 1992).
15. Д.Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ (Издатиинлит, Москва, 1949).
16. А.Н. Плановский, Специальная аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей (ГНТИХЛ, Москва-Ленинград, 1940).

**Красильникова Анна Олександрівна** – аспірант кафедри вищої математики та комп'ютерних технологій.

**Кондратов Сергій Олексійович** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри вищої математики та комп'ютерних технологій.