

УДК 66.095.81

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ НІТРУВАННЯ БЕНЗОЛУ

Кондратов С.О.¹⁾, аль Хамадані М.Д.¹⁾, Красильнікова А.О.¹⁾, Хлякіна Т.М.²⁾

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Кондратов С.А.¹⁾, аль Хамадани М.Д.¹⁾, Красильникова А.А.¹⁾, Хлякина Т.Н.²⁾

MATHEMATIC MODELING OF THE NITRATION OF BENZENE

Kondratov S.¹⁾, al Khamadani M.¹⁾, Krasil'nikova A.¹⁾, Khlyakina T.²⁾

¹⁾ Інститут хімічних технологій

Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля,
м. Рубіжне, Україна

²⁾ ТОВ «Науково-виробничне підприємство «Зоря»», м. Рубіжне, Україна

kondratovsa@gmail.com

Розглянуто математичні моделі процесів повного зв'язування нітратної кислоти при нітруванні бензолу: екстрактивне нітрування відпрацьованої кислоти й періодичне адіабатичне нітрування. Вивчено вплив факторів: температури, концентрації відпрацьованої кислоти і нітратної кислоти на повноту перебігу процесу.

Ключові слова: нітрування бензолу, математичне моделювання, екстрактивне нітрування, адіабатичне нітрування

Рассмотрены математические модели процессов полного связывания азотной кислоты при нитровании бензола: экстрактивное нитрование отработанной кислоты и периодического адиабатического нитрования. Изучено влияние факторов: температуры, концентрации отработанной кислоты и азотной кислоты на полноту протекания процесса.

Ключевые слова: нитрование бензола, математическое моделирование, экстрактивное нитрование, адиабатическое нитрование

The mathematical models of processes complete binding of nitric acid in the nitration of benzene: extractive nitration waste acid and periodic adiabatic nitration were shown. The influence of factors: temperature, concentration of waste acid and nitric acid in the process flow of completeness were investigated.

Keywords: nitration of benzene, mathematical modeling, extractive nitration, adiabatic nitration

Вступ

Нітробензол є базовим продуктом органічного синтезу, вхідною речовиною для отримання полімерів і хімікатів для них, барвників, отрутохімікатів, субстанцій лікарських препаратів. Єдиний метод промислового синтезу нітробензолу – це взаємодія бензолу з нітратною кислотою у потрійній системі $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ за неперервним способом. Актуальна проблема – вдосконалення технології за рахунок

збільшення ступеню повноти використання сировини, економії енергоресурсів, поліпшення екологічних умов виробництва і покращення його організації.

Сучасний підхід до вдосконалення технології хімічних виробництв базується на використанні математичного моделювання. Це особливо актуально для процесів нітрування ароматичних сполук, що є дуже небезпечними з точки зору можливості самозаймання й вибуху.

Метою нашої роботи є розробка математичних моделей окремих стадій технологічного процесу нітрування бензолу й виявлення на них особливостей процесу.

1. Розробка моделі адіабатичного нітрування

На теперішній час процеси нітрування бензолу у промисловості реалізовані у двох варіантах: ізотермічному і адіабатичному. Останній перебігає при порівняно високій температурі (до 140°C [1] проти 50-70°C в ізотермічному процесі [2]). Внаслідок цього продуктивність адіабатичного процесу суттєво вище за ізотермічний.

Для відпрацювання процесів нітрування в лабораторних умовах на першому етапі доводиться проводити періодичний процес. З точки зору безпеки важливо вміти прогнозувати температуру періодичного адіабатичного процесу для запобігання її надмірного підвищення й протікання небажаних процесів розкладання. Виходячи з цього розроблено математичну модель процесу періодичного адіабатичного нітрування бензолу в умовах порційного додання нітросуміші й природного охолодження колби повітрям.

Моделювання проводили у розрахунку на 1 моль нітратної кислоти у нітросуміші, з використанням скляної колби місткістю 0,5 дм³, яку розглядали, як сферу з площею поверхні 0,01 м² і масою 0,1 кг. У початковий момент часу колба містить бензол (1,15 моль) і 70 %-ну H₂SO₄ як теплового буфера для регулювання температури (кількість варіюється). В процесі реакції в колбу порціями додається нітросуміш, що містить 1 моль HNO₃, 1,2 моль H₂SO₄ і 1,5 моль H₂O. При цьому задається кількість порцій і тривалість їх додання.

При моделювання вводили такі припущення:

- а) у колбі реалізується режим ідеального перемішування;
- б) порція нітросуміші додається повністю миттєво. При цьому у колбі відбувається скачок концентрації реагентів і скачок температури за рахунок фізичного тепла реагуючих мас і теплоти розбавлення нітросуміші;
- в) надалі до кінця інтервалу часу між двома порціями відбувається перебіг хімічної реакції, що супроводжується змінами концентрації та кількістю тепла за рахунок реакції та фізико-хімічних процесів.

Модель одержана у вигляді системи з диференціальних рівнянь, що описують зміну концентрацій реагентів і диференціального рівняння теплового балансу. Для опису кінетики нітрування використовували рівняння Бігса-Уайта [3]. Рівняння теплового балансу має вид:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{R \cdot q \cdot V - K \cdot S \cdot (T - T_{oc})}{\sum_{i=1}^4 C_i \cdot m_i + C_k \cdot m_k}, \quad (1)$$

де R – швидкість реакції нітрування, моль·л⁻¹·с⁻¹,
 T, T_{oc} – температура всередині колби і навколишнього середовища, °C;

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

m_i, C_i – кількість, моль і мольна теплоємність, Дж·моль⁻¹·град⁻¹ компонентів реакційної маси;

V – сумарний об'єм реакційної маси, л;

Q – теплота реакції нитрування, сумісно з теплотами фізико-хімічних процесів, Дж/моль;

K – коефіцієнт тепловіддачі стінок колби, Вт·м⁻² К⁻¹;

S – площа поверхні колби, м².

На кожному кроці розрахунків розраховували температуру кипіння маси, по методиці [4], тиск парів у системі H₂SO₄ – HNO₃ – H₂O малою концентрацією азотної кислоти розраховували по [5]. Якщо температура маси перевищувала температуру кипіння – вважали температуру такою, що дорівнює $T_{\text{кип}}$. Це відповідає випадку, коли пари конденсуються в холодильнику й стікають у колбу при температурі кипіння.

В результаті моделювання була одержана графічна залежність температури маси від часу для процесу порційного додання нітросуміші (рис. 1). У нижній частині показано інтервали часу, де спостерігається кипіння.

З наведених результатів випливає, що при періодичному нитруванні в адіабатичних умовах і наведених співвідношеннях реагентів є безпечним, бо температура не є високою й лише місцями доходить до температури кипіння. Експериментальна перевірка показала близькість результатів розрахунків до результатів спостережень: при проведенні процесу, дійсно, температура не перевищує 110...115°C, при цьому маса практично не кипить. У чисто адіабатичних умовах, при відсутності теплообміну температура підвищується до 140...150°C. Спираючись на ці результати, був експериментально відтворений процес нитрування бензолу в адіабатичних умовах при охолодженні повітрям. Хід зміни температури якісно відповідав наведеному на рис. 1 зі зменшенням температури, що спостерігалась, на 5...7 градусів у порівнянні з розрахунковою. Процес перебігав спокійно, без надмірного закипання. При цьому ступень перетворення нітратної кислоти, як розрахована, так й експериментальна, була кількісною. Характерною особливістю реакції в даному режимі виявився понижений вміст побічного продукту – динітробензолу (всього 0,01 % проти 0.1...0.2 % за існуючою технологією). Таким чином математичне моделювання допомогло створенню нової лабораторної методики нитрування.

2. Моделювання процесу екстракції-нитрування

За існуючою в Україні технології промислового отримання нітробензолу в реакторі змішування при еквімолярних співвідношеннях бензолу і нітратної кислоти процес нитрування не доходить до кінця, і відпрацьована кислота містить до 1,5 % HNO₃. Для більш повного використання нітратної кислоти і вилучення з відпрацьованої кислоти залишків нітробензолу використовують додаткову стадію екстракції бензолом відпрацьованої кислоти.

Для моделювання вилучення використовували такі міркування. Нітробензол мало розчинний у відпрацьованій кислоті, тому можна вважати що утримування невеликих кількостей обумовлено неповнотою поділу за кінцевий час відстою у безперервному процесі. Виходячи з цього, механізм вилучення можна представити в такий спосіб. При надходженні бензолу в зону перемішування відбувається нитрування і утворюється розчин нітробензола в бензолі. Далі в зоні відстоювання відбувається поділ шарів бензольного розчину і відпрацьованої кислоти, причому,

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

остання буде утримувати частину органіки. Вводимо допущення, що відпрацьована кислота на одиницю маси утримує однакові обсяги органічних рідин: нітробензола і бензольного розчину. Цей обсяг, очевидно, може змінюватися в залежності від конкретних умов проведення процесу: швидкості потоків, пристрої фазорозподільвача і часу перебування в ньому.

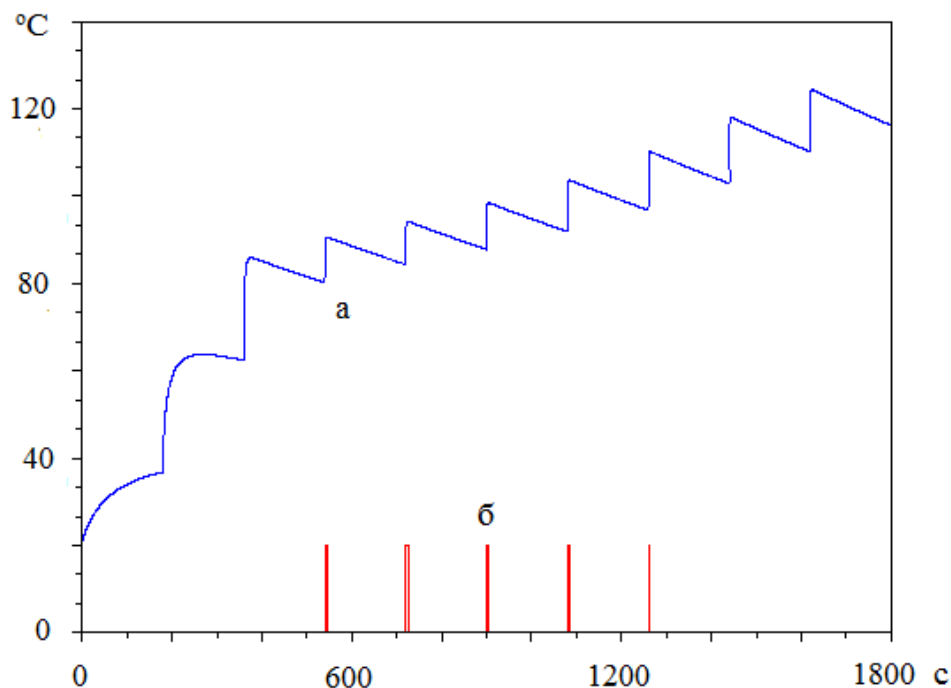


Рис. 1. Залежність температури реакційної маси при нітруванні бензолу в адіабатичному режимі (а). Дільниці кипіння маси (б). Кількість порцій 10

На основі уявлення стадії екстракції, як симбіозу власно екстракції та нітрування, розроблено варіанти її математичної моделі для проточного та протиточного стаціонарних процесів. Моделі представляють собою замкнені системи алгебраїчних рівнянь матеріального балансу, стаціонарного стану і фазової рівноваги для кожного апарату системи.

На першому етапі на моделях окремо вивчені закономірності процесів екстракції та нітрування. Показано, що екстракція нітробензолу повніше перебігає у протиточному процесі, а ступінь перетворення нітратної кислоти практично однакова у протиточному та проточному процесах. Виходячи з цього проведено синтез комплексної протиточної моделі, що описує спільний процес нітрування і екстракції. На моделі підібрано області оптимальних значень вхідних параметрів нітрування: кількість ступенів нітрування: 2, концентрація сульфатної кислоти у відпрацьованій кислоті – не менш за 67 %, температура 60-70°C, час перебування – біля 2000с. [6]. Результати рекомендовано для впровадження у виробництво.

Література

1. *Pat. 7781624, USA. IPC⁶ C07C 201/08. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration / Inventors: Rausch; Andreas (Neuss, DE), Knauf; Thomas (Dormagen, DE), Bolton; Jeffrey (Moundsville, WV), Racoese; Alexandre (Krefeld,*

DE) / Assignee: Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, DE) / Appl. No.: 12/315,907
Filed: 08.12.2008 / Publication 24.08.2012

2. Беркман, Б.Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б.Е.Беркман // М.: Химия, 1964. – 344 с.

3. Biggs, R. D. Rate of nitration of benzene with mixed acid [Text] / R. D. Biggs, R. R. White // AIChE Journal. – 1956. – v. 2. – №. 1. – P. 26-33.

4. 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.

5. Кондратов, С. А. Моделирование состава паровой фазы в системе $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при низком содержании азотной кислоты [Текст] / С. А. Кондратов, Т. Н. Хлякина // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. – № 6(6)/78. – С. 22-26.

6. Кондратов, С.А. Разработка математической модели стадии экстракции в производстве нитробензола [Текст] / С. А. Кондратов, М. Д. Аль Хамадани // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. – № 3(6)/75. – С. 4-10.

УДК 661.882.22-14.061

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТИЗАЦІЇ ЗМІНЕНОГО ІЛЬМЕНІТУ

Ніколенко М.В., Дубенко А.В., Вашкевич О.Ю., Калашников Ю.В.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗАЦИИ ИЗМЕНЕННОГО ИЛЬМЕНИТА

Николенко Н.В., Дубенко А.В., Вашкевич Е.Ю., Калашников Ю.В.

MATHEMATICAL MODEL OF SULPHATIZATION PROCESS FOR ALTERED ILMENITE

Nikolenko N., Dubenko A., Vashkevich N., Kalashnikov Yu.

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
Дніпропетровськ, Україна

n_nikolenko@ukr.net

На основі кінетичних досліджень розроблена математична модель процесу сульфатизації ільменіту Малишевського родовища. Встановлено, що на першій стадії (до утворення плаву) процес протікає у кінетичному режимі, а після затвердіння реакційної суміші – у зовнішньодифузійному режимі. Дослідження на моделі дозволили визначити оптимізуючі фактори процесу сульфатизації зміненого ільменіту.

Ключові слова: сульфатизація, ільменіт, кінетичний режим, зовнішньодифузійний режим

На основе кинетических исследований разработана математическая модель процесса сульфатизации ильменита Малышевского месторождения. Установлено, что на первой стадии (до образования плава) процесс протекает в кинетическом режиме, а после затвердевания реакционной смеси – во внешнелдифузионном режиме. Исследования на