

УДК 66.095.81

Розроблено математичну модель нитрування бензену сумішшю сульфатної та нітратної кислоти в реакторі ідеального змішування при перебігу хімічних та фізико-хімічних процесів. Встановлено наявність одного стаціонарного стану. Виявлено залежність наведеної тепловіддачі для забезпечення заданого стаціонарного режиму реактора від масового співвідношення бензол: відпрацьована сульфатна кислота, концентрації відпрацьованої кислоти, часу перебування в апараті

Ключові слова: бензол, неперервне нитрування, математична модель, стаціонарні стани, тепловий режим

Разработана математическая модель нитрования бензола смесью серной и азотной кислот в реакторе идеального перемешивания при протекании химических и физико-химических процессов. Установлено наличие одного стационарного состояния. Выявлена зависимость приведенной теплоты для обеспечения заданного стационарного режима реактора от массового соотношения бензол: отработанная серная кислота, концентрации отработанной кислоты, времени пребывания в аппарате

Ключевые слова: бензол, непрерывное нитрование, математическая модель, стационарные состояния, устойчивость, тепловой режим

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

С. А. Кондратов

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

E-mail: kondratovsa@gmail.com

М. Д. Аль Хамадани

Аспирант*

*Кафедра высшей математики и
компьютерных технологий

Институт химических технологий

Восточнoукраинского национального
университета им. В. Даля (г. Рубежное)

ул. Ленина, 31, г. Рубежное,

Луганская обл., Украина, 93010

1. Введение

Современные исследования в области технологии органического синтеза, наряду с чисто экспериментальным подходом, предполагают широкое использование возможностей компьютерного моделирования, позволяющего глубоко и всесторонне проанализировать имеющуюся информацию и разработать рекомендации для совершенствования производств и проектирования технологических схем. В этой связи актуальным является анализ существующих технологий с позиций современных методов прикладной математики и кибернетики, разработка на этой основе моделей, пригодных для решения задач проектирования, управления и оптимизации производств. Это касается в первую очередь базовых производств органического синтеза, одним из которых является нитробензол – основа цепочки получения более чем сотни промышленных продуктов ароматического ряда. Ключевой в технологическом процессе является стадия нитрование бензола, проводимая по непрерывному способу в реакторе перемешивания. Для решения задач, связанных с расчетом и проектированием реакторов, систем управления и безопасности, оптимизации технологических схем и т. д. необходимо иметь информацию о закономерностях протекания процесса нитрования бензола в промышленном реакторе. Единственная возможность получить такую информацию – компьютерный эксперимент, проводимый над математическими моделями.

Поэтому разработка моделей процесса нитрования бензола и изучение их свойств является актуальной задачей

2. Анализ проблемы и постановка задачи

Нитробензол – один из важнейших продуктов органического синтеза, первое звено в синтезе анилина и большого количества продуктов на его основе. Мировой объем производства нитробензола превышает 2,5 млн тонн [1] и имеет тенденцию к постоянному увеличению. В Украине производство нитробензола и продуктов на его основе существовало с 1915 по 1941 гг. и было восстановлено в 2000-х годах. Это делает актуальным проведение исследований по совершенствованию технологии нитрования. За последние 20 лет в этой области появился ряд новых направлений: каталитическое парофазное нитрование азотной кислотой [1–3], жидкофазное ректификационное, адиабатическое и каталитическое нитрование азотной кислотой [2, 4–10]. Однако в промышленности до сих пор единственным методом получения нитробензола служит взаимодействие бензола с азотной кислотой в среде серной кислоты, проводимое по непрерывному способу [2, 11–13]. Ключевой стадией для многостадийного технологического процесса получения нитробензола является нитрование, которое проводят как гетерогенный ге-

терофазный процесс в емкостном реакторе при интенсивном перемешивании.

Моделирование макрокинетики нитрования, начиная с [14], ведется по двум направлениям: эмпирическое описание кинетики процесса по опытным данным [14, 15] и моделирование гетерогенной кинетики нитрования на основе результатов исследований в гомогенных условиях [2, 12, 16–20]. Каждый из этих подходов имеет свои сильные и слабые стороны. На наш взгляд, может быть плодотворным объединение обоих подходов и их использование для описания процессов в промышленном реакторе.

Целью настоящей работы является разработка динамической модели реактора нитрования бензола, изучение свойств модели, в частности, количества и характера стационарных состояний реактора, разработка описания области допустимых значений входных переменных процесса и параметров теплопередачи для обеспечения заданного режима. Ранее эти вопросы в литературе не рассматривались.

3. Разработка модели реактора нитрования

Тепловой режим в реакторе нитрования поддерживается за счет тепла, выделяемого в экзотермическом процессе нитрования. Избыток тепла снимается теплоносителем в системе охлаждения, отводом тепла через стенку аппарата и введением в систему в достаточном большом количестве балласта – отработанной кислоты после стадии нитрования [11]. Процесс нитрования протекает при интенсивном перемешивании, поэтому можно принять для описания модель непрерывного реактора идеального перемешивания.

В соответствии с [21], модель реактора непрерывного действия состоит из двух дифференциальных уравнений, первое из которых описывает материальный, а второе – тепловой баланс.

Уравнение материального баланса, в соответствии с [21], имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0 - C}{\tau} - W(C), \quad (1)$$

где $\tau = \frac{V}{v}$ – среднее время пребывания массы в системе, с;

V – рабочий объем реактора, м³;

v – суммарная объемная скорость подачи бензола и нитросмеси, м³·с⁻¹

C_0, C – концентрации бензола, соответственно, на входе в реактор и внутри реактора и на выходе, кмоль·м⁻³;

$W(C)$ – текущее значение скорости реакции в реакторе, кмоль·м⁻³·с⁻¹.

Скорость гетерогенного нитрования бензола (W , кмоль м⁻³ с⁻¹) в условиях идеального перемешивания описывается эмпирическим уравнением (2) [14]:

$$W = 3,425 \cdot 10^4 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_3 + 0,0252 \cdot X_3^2) \times \\ \times (X_1 + 1,56 \cdot X_4 - 0,25 \cdot X_5)^{\frac{8521}{T} - 13,23}, \quad (2)$$

где X_1 – мольная доля азотной кислоты в кислотной фазе,

X_2 – мольная доля бензола в органической фазе,

X_3 – концентрация кислотной фазы в реакционной смеси, % об.,

X_4 – мольная доля серной кислоты в кислотной фазе,

X_5 – мольная доля воды в кислотной фазе,

T – температура массы, К.

Исходя из этих величин и степени превращения, можно рассчитать объемные концентрации бензола в нитросмеси [22].

При выводе дифференциального уравнения теплового баланса использовали следующие допущения:

– считали, что удельная теплоемкость массы C_p (Дж·кг⁻¹·К⁻¹) не изменяется по ходу процесса и равна средневзвешенной сумме теплоемкостей компонентов исходной смеси:

$$C_p = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \cdot C_{p,i}}{100}, \quad (3)$$

где g_i – массовые доли компонентов (бензола, серной кислоты, азотной кислоты, воды) во входной смеси (при нулевой степени превращения) в процентах,

$C_{p,i}$ – их удельные теплоемкости, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

– в соответствии с [22], пренебрегали изменением плотности (ρ , кг·м⁻³) в процессе нитрования. В качестве ее значения принимали средневзвешенную плотность суммы веществ на входе (при нулевой степени превращения)

Уравнение теплового баланса реактора, в соответствии с общими принципами для реакторов непрерывного действия [21], записывается в виде:

$$\rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \rho \cdot v_s \cdot (T_0 - T) + Q_{np} - k \cdot F \cdot (T - T_{th}) - Q_{ст}, \quad (4)$$

где ρ – плотность реакционной массы, кг·м⁻³;

v_s – суммарная объемная скорость подачи реагентов, м³·с⁻¹;

V – рабочий объем реактора, м³,

T, T_0, T_{th} – соответственно, температура массы в реакторе, на входе в реактор и средняя температура теплоносителя в системе теплосъема, °С,

Q_{np} – скорость выделения теплоты в процессе нитрования, Дж·с⁻¹,

k – теплоотдача через систему теплообмена, Дж·град⁻¹·с⁻¹·м⁻²,

F – поверхность теплообмена, м²;

$Q_{ст}$ – теплопотери через стенку нитратора

Приняв во внимание, что $V = v_s \tau$ (τ – время пребывания массы в системе) и разделив (4) на $\rho \cdot v_s \cdot \tau \cdot C_p$, получим:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{Q_{np} - Q_{cm}}{\rho \cdot V \cdot C_p} - \alpha(T - T_{th}), \quad (5)$$

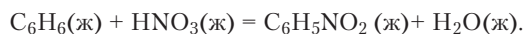
где $\alpha = \frac{k \cdot F}{\rho \cdot V \cdot C_p}$ – приведенная теплоотдача, град⁻¹·с⁻¹.

Теплота процесса нитрования является суммой теплоты реакции нитрования бензола и теплоты фи-

зико-химических процессов, связанных с выделением 100 % азотной кислоты на нитрование и разбавления кислотных смесей водой [23, 24]. Скорость выделения теплоты в реакции нитрования:

$$Q_p = q_p \cdot W(C) \cdot V, \tag{6}$$

где $q_p = 148 \pm 3$ КДж/моль [25] – мольная теплота нитрования бензола по реакции:



В соответствии с [23, 24], скорость выделения тепла в физико-химических процессах составляет:

$$Q_{ф.х.} = \sum_i G_{нс,i} \cdot q_{нс,i}^{мп} - G_{HNO_3} \cdot q_{HNO_3}^{мп} - G_{отр.} \cdot q_{отр.}^{мп}, \tag{7}$$

где $G_{нс,i}$ – массовая скорость расхода составляющих нитросмеси, кг·с⁻¹,

$q_{нс,i}^{мп}$ – удельная теплота исчерпывающего разбавления этих составляющих, Дж·кг⁻¹;

G_{HNO_3} – массовая скорость расходования 100 % азотной кислоты (по балансу реактора), кг·с⁻¹;

$G_{отр.}$ – массовая скорость образования отработанной кислоты, образующейся при нитровании.

Удельная теплота исчерпывающего разбавления 100 %-ной азотной кислоты составляет 463 КДж/кг [23]. Удельная теплота исчерпывающего разбавления нитросмеси, содержащей по массе m % H₂SO₄, l % HNO₃, n % H₂O, описывается уравнением А. Н. Плавовского [23, 24]:

$$q^{мп} = \frac{q_1 \cdot q_2}{q_1 - (q_1 - q_2) \cdot x}, \tag{8}$$

где q_1 – удельная теплота исчерпывающего разбавления серной кислоты, содержащей n % масс. воды, КДж/кг;

q_2 – удельная теплота исчерпывающего разбавления азотной кислоты, содержащей n % масс. воды, КДж/кг,

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

кислот в частях.

Величины q_1 и q_2 рассчитываются по уравнениям (9) и (10) [23, 24]:

$$q_1 = 4,19 \cdot \left[183 - \frac{321}{n+49} \right], \tag{9}$$

$$q_2 = 4,19 \cdot \left[111 - \frac{312,5}{n+98,5} \right]. \tag{10}$$

Исходя из этого, изложенного, система уравнений материального и теплового баланса, описывающего реактор, принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{dC}{dt} = \frac{C_0 - C}{\tau} - W(C), \\ \frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{q_p \cdot W(C)}{\rho \cdot C_p} + \frac{Q_{ф.х.} - Q_{отр.}}{V_s \cdot \tau \cdot \rho \cdot C_p} - \alpha(T - T_{тн}). \end{cases} \tag{11}$$

4. Результаты моделирования и их обсуждение

4. 1. Количество стационарных состояний

При моделировании реакторов непрерывного действия важная проблема – количество стационарных состояний и их устойчивость [21]. В стационарном состоянии в системе (11) производные от концентрации и температуры будут равны 0, в результате чего система дифференциальных уравнений переходит в систему алгебраических уравнений (12).

$$\begin{cases} \frac{C_0 - C}{\tau} - W(C) = 0, \\ \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{q_p \cdot W(C)}{\rho \cdot C_p} + \frac{Q_{ф.х.} - Q_{отр.}}{V_s \cdot \tau \cdot \rho \cdot C_p} - \alpha(T - T_{тн}) = 0. \end{cases} \tag{12}$$

Для установления количества стационарных состояний использовали графоаналитический метод: задавали серию значений температур в нитраторе, решением уравнений системы (12) определяли значение отвечающих им стационарных концентраций и степени превращения бензола на выходе (p , %) и строили графики зависимости их от температуры. Точки пересечения кривых давали стационарные точки системы.

Исследование проводили для случая, когда тепло процесса снимается только отработанной кислотой и в пренебрежении теплопотерь через стенку В этом случае в (12) $\alpha = Q_{отр.} = 0$.

Как следует из рис. 1–4, при модуле нитратора от 5 до 200 и времени пребывания 600 с во всех случаях наблюдается пересечение кривых $p(T)$ только в одной точке. Положение стационарной точки зависит от модуля по отработанной кислоте и времени пребывания. По мере увеличения модуля точка пересечения смещается в область более низких степеней превращения. Также при постоянном модуле нитратора и низком времени пребывания также наблюдается только одна точка пересечения кривых в область низких температур и степеней превращения (рис. 5). После точки пересечения с ростом температуры обе кривые асимптотически сближаются при стремлении степени превращения 100 %, однако более не пересекаются. Это свидетельствует о том, что реактор нитрования имеет только один стационарный режим. Аналогично было установлено, что при снятии тепла путем теплообмена при разных значениях α также наблюдали только один стационарный режим.

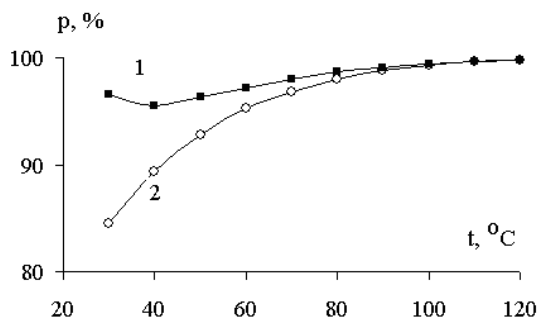


Рис. 1. Зависимость степени превращения бензола от температуры для системы (12) (1 – первое уравнение, 2 – второе уравнение) при модуле нитратора $M = 5$.
Время пребывания 600 с

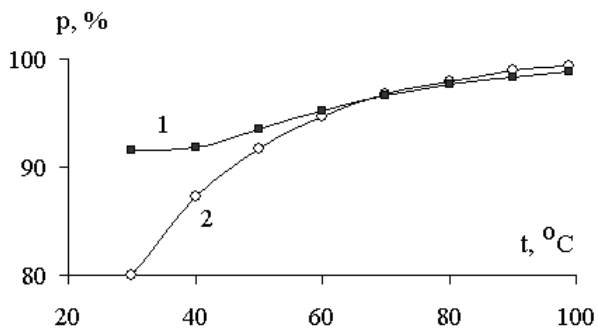


Рис. 2. Зависимость степени превращения бензола от температуры для системы (12) (1 – первое уравнение, 2 – второе уравнение) при модуле нитратора $M = 15$. Время пребывания 600 с

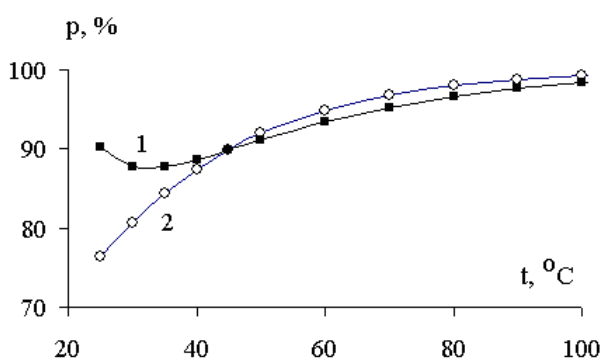


Рис. 3. Зависимость степени превращения бензола от температуры для системы (12) (1 – первое уравнение, 2 – второе уравнение) при модуле нитратора $M = 25$. Время пребывания 600 с

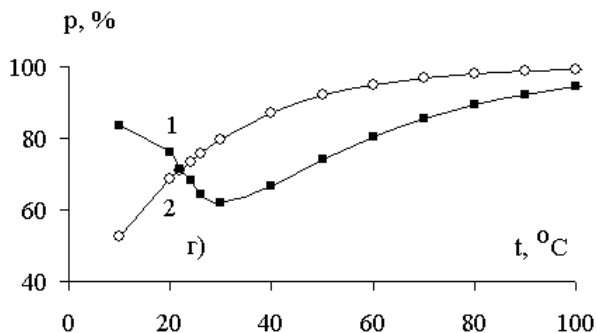


Рис. 4. Зависимость степени превращения бензола от температуры для системы (12) (1 – первое уравнение, 2 – второе уравнение) при модуле нитратора $M = 200$. Время пребывания 600 с

Наличие только одного стационарного состояния свидетельствует о важном с точки зрения практики свойстве реакторов нитрования: устойчивости, в том смысле, что система при возмущении стационарного процесса не может «перепрыгнуть» в иные стационарные состояния с более высокой энергией, что было бы чревато нежелательными негативными последствиями.

Отметим, что расчетные значения стационарной температуры и степени превращения бензола в реакторе при времени пребывания 360–420 с и модуле $M=14$

(соответственно 63,5–70 °C и 93–96 %) практически совпадают с показателями промышленных реакторов нитрования бензола [6]. Это позволяет считать, что рассмотренная модель, описанная системой (12), реально отображает основные закономерности нитрования бензола в промышленном реакторе.

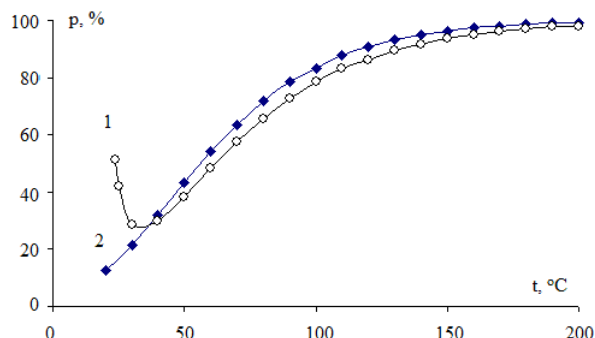


Рис. 5. Зависимость степени превращения бензола от температуры для системы 11 (1 – первое уравнение, 2 – второе уравнение) при модуле нитратора $M = 15$ и времени пребывания 2 с

4. 2. Проблема управления процессом. Оценка области допустимых значений входных переменных и приведенной теплопередачи

Важная практическая задача при проведении быстрого и сильно экзотермического процесса нитрования – управление для поддержания заданного режима, характеризующимся интервалом допустимых значений выходных температуры и степени превращения. Управление может осуществляться путем контролируемого снятия выделяющегося тепла за счет внешнего теплообмена с системой охлаждения, теплообмена с вводимой отработанной кислотой, а также за счет изменения времени пребывания массы в реакторе.

Возможно проведение процесса нитрования без внешнего теплообмена, при высоком модуле по отработанной кислоте. Однако при этом значительно снижается производительность реактора. Поэтому на практике нитрование проводят при невысоком модуле, снимая избыток тепла с помощью внешнего змеевикового охлаждения. Исходя из этого, представляет интерес исследовать, как от условий проведения нитрования (модуля, времени пребывания, концентрации отработанной кислоты, подаваемой в нитратор)

зависит величина $\alpha = \frac{k \cdot F}{\rho \cdot V \cdot C_p}$ в системе (12), которая

определяет эффективность теплообмена. Система (12) содержит две выходных переменные: температуру и концентрацию (степень превращения). На эти переменные влияют контролируемые и управляемые факторы (модуль и концентрация отработанной кислоты, время пребывания, средняя температура теплоносителя в системе), фиксированные, обусловленные конструкцией нитратора (коэффициент теплопередачи k , удельная поверхность теплообмена F/V). В связи с этим представляет интерес рассчитать интервал значений, которые может принимать параметр α , определяющий влияние фиксированных факторов, для

каждого значения контролируемых входных параметров. Для построения такого интервала использовали следующий алгоритм:

а) задавали входные параметры: время пребывания, модуль, концентрацию отработанной кислоты;

б) задавали значения α , равномерно распределенные в интервале (0;0,1) и решали систему (12);

в) если полученное решение попадало в интервал: $t \in (65,70 \text{ }^\circ\text{C})$, $p \geq 92 \%$, который определяется технологическими требованиями процесса нитрования, то отвечающее ему значение α помещали в массив А. Если после 10000 генераций не удавалось найти ни одного решения, попадающего в указанные границы, то считали, что решения нет (решения системы в стационарном состоянии не попадает в заданный интервал выходных показателей);

г) после заполнения массива А 100 решениями определяли минимальной и максимальное значение α .

В итоге для серии значений входных переменных получали серию точек, лежащих на двух кривых в координатах $\tau - \alpha$, соответственно, отвечающих минимальному и максимальному значению α . Область между этими кривыми является областью допустимых значений α (рис. 6).

Исследование точности путем сопоставления результатов параллельных расчетов показывает, результаты моделирования имеют 2 верных значащих цифры, а погрешность не превышает 5 единиц 3-го разряда. Такая точность считается достаточной для большинства технических задач.

Изучены особенности области допустимых значений в зависимости от модуля и концентрации отработанной кислоты, вводимой в нитратор. Исследования проводили в диапазоне τ от 60 до 1200 с (шаг 60 с). В расчетах принимали, что средняя температура теплоносителя в системе охлаждения составляет 30 $^\circ\text{C}$.

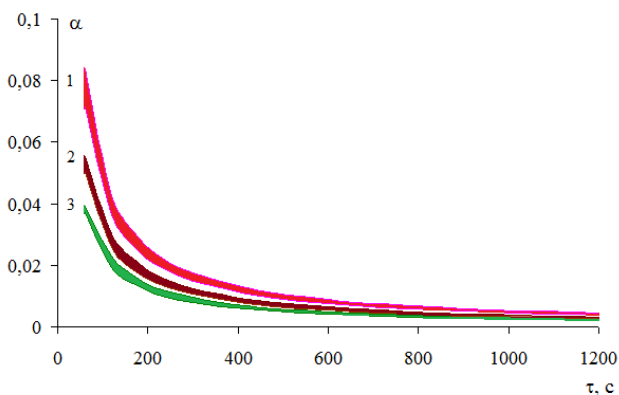


Рис. 6. Области допустимых значений α в зависимости от времени пребывания при концентрации отработанной кислоты 72 % и модуле $M=0$ (1), $M=1$ (2), $M=2$ (3)

Установлено, что минимальное время пребывания для достижения заданных показателей процесса нитрования ($65 < t < 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \geq 92 \%$) зависит от относительного количества (модуля) отработанной кислоты и концентрации серной кислоты в ней (табл. 1). Так, при $M=0$, т. е. в отсутствие добавления отработанной кислоты, минимальное время пребывания (с точно-

стью до шага) составляет 60 с. Уже для 72 %-ной отработанной кислоты период пребывания, начиная с $M=4$, увеличивается до 120 с. С уменьшением концентрации отработанной кислоты происходит значительное увеличение времени пребывания: для 66 %-ной кислоты уже при $M=4$ минимальное время пребывания превышает 1200 с.

Для практических целей представляет интерес разработана модель, которая описывает поведение верхней и нижней границ области допустимых значений параметра α . Для получения такой модели мы исследовали зависимость граничных значений α от времени пребывания τ . Было установлено, что граничные линии этих областей можно достаточно хорошо описать линейными зависимостями:

$$\alpha = a + b \cdot \frac{1}{\tau} \tag{13}$$

Значения параметров a и b уравнения (13) и коэффициента детерминации в рабочем диапазоне времени пребывания от минимального (табл. 1) до 1200 с приведены в табл. 2

Таблица 1

Нижний предел времени пребывания (с) в реакторе для достижения $t \in 65; 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \geq 92 \%$ в зависимости от модуля и концентрации отработанной кислоты, вводимой в процесс

Модуль	Концентрация отработанной кислоты, %			
	72	70	68	66
0	60	60	60	60
1	60	120	120	180
2	60	120	240	420
3	60	180	300	960
4	120	180	420	>1200
5	120	180	600	>1200
6	120	240	660	>1200
7	120	240	840	>1200
8	120	240	>1200	>1200
9	120	300	>1200	>1200
10	120	300	>1200	>1200

Разработанный подход и полученные результаты могут быть использованы при проектировании реакторов нитрования: на этой основе можно объективно рассчитывать площадь поверхности охлаждения в реакторе с учетом влияния времени пребывания, концентрации и модуля по отработанной кислоте. Их также можно использовать и при создании систем автоматизированного управления процессом непрерывного нитрования бензола в реакторе для поддержания заданного режима.

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (13) и коэффициент детерминации (r^2) в зависимости от модуля и концентрации отработанной кислоты

C, %		M=1		M=2		M=3		M=4		M=5	
		min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
72	a·10 ⁴	3,41	8,81	3,08	9,63	2,68	9,27	1,32	1,89	1,03	1,62
	B	3,00	3,34	2,22	2,39	1,70	1,79	1,38	1,70	1,10	1,38
	r ²	0,999	0,997	0,999	0,992	0,999	0,987	0,999	0,999	0,999	0,999
70	a·10 ⁴	2,23	3,03	2,18	6,38	1,43	3,24	1,34	3,86	1,23	4,26
	B	3,01	3,56	2,19	2,42	1,69	1,96	1,30	1,47	1,02	1,10
	r ²	0,999	0,999	0,999	0,992	0,999	0,997	0,999	0,989	0,999	0,980
68	a·10 ⁴	2,66	8,45	1,58	4,73	1,24	5,44	1,00	4,27	0,70	2,70
	B	2,93	3,17	2,16	2,38	1,62	1,66	1,25	1,27	0,98	1,06
	r ²	0,999	0,992	0,999	0,993	0,999	0,983	0,999	0,983	0,999	0,986
66	a·10 ⁴	2,17	7,75	1,30	6,27	0,67	4,92				
	B	2,91	3,09	2,10	2,09	1,59	1,46				
	r ²	0,999	0,991	0,999	0,987	0,999	0,992				
C, %		M=6		M=7		M=8		M=9		M=10	
		min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
72	a·10 ⁴	1,05	1,52	0,98	1,44	0,82	1,28	0,83	1,22	0,75	1,13
	B	0,87	1,12	0,68	0,91	0,54	0,74	0,41	0,60	0,30	0,48
	r ²	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,998
70	a·10 ⁴	0,90	2,30	0,87	2,50	0,77	2,54	0,60	1,45	0,56	1,47
	B	0,81	0,97	0,63	0,74	0,48	0,56	0,37	0,50	0,26	0,37
	r ²	0,999	0,989	0,999	0,982	0,999	0,969	0,999	0,984	0,998	0,971
68	a·10 ⁴	0,67	3,06	0,54	2,30						
	B	0,75	0,75	0,58	0,61						
	r ²	0,999	0,974	0,999	0,966						

5. Выводы

1. Разработана динамическая математическая модель непрерывного нитрования бензола смесью серной и азотной кислот в реакторе идеального перемешивания с учетом протекания химических и физико-химических процессов.

2. Графоаналитическим методом установлено, что модель имеет только одно стационарное состояние, свидетельствующее об устойчивости реактора. Положение стационарного состояния с увеличением модуля по отработанной кислоте и уменьшения времени пребывания смещается в сторону уменьшения степени превращения бензола и температуры.

3. Разработан основанный на компьютерном моделировании метод построения области допустимых значений входных переменных (модуля и концентрации отработанной кислоты, времени пребывания, приведенной теплоотдачи), обеспечивающих попадание выходных переменных (температуры и степени превращения) в нормативно заданные интервалы значений.

4. Для серии значений модуля и концентрации отработанной кислоты определены значения минимального времени пребывания, получены уравнения, связывающие верхнюю и нижнюю границы приведен-

ной теплоотдачи с временем пребывания в реакторе нитрования.

5. Полученные результаты могут быть использованы для проектирования процесса нитрования бензола и разработки систем управления.

Литература

- Грейш, А. А. Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах [Текст] / А. А. Грейш // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 92–104.
- Жилин, В. Ф. Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола [Текст] / В. Ф. Жилин, В. Л. Збарский // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 104–115.
- Bakhvalov, O. V. Mononitration of benzene on solid catalysts without using sulphuric acid [Text] / O. V. Bakhvalov // Chemistry for sustainable development. – 2003. – V. 11, № 3. – P.439-449.
- Данов, С. М. Кинетика нитрования бензола азотной кислотой [Текст] / С. М. Данов, В. А. Колесников, А. Л. Есипович // Журн. прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 1. – С. 170-171.

5. Данов, С. М. Нитрование бензола азотной кислотой в совмещенном реакционно-ректификационном режиме [Текст] / С. М. Данов, Р. В. Ефремов, В. А. Колесников и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2010. - № 10. - С. 15-18.
6. Есипович, А. Л. Разработка технологии бессернокислотного нитрования бензола и толуола в совмещенном реакционно-ректификационном режиме [Текст] / А. Л. Есипович. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – М. – 2011. – 19 с.
7. Мушаров, З. А. Способ получения нитробензола [Текст] / З. А. Мушаров, В. И. Шихов, С. М. Шейн и др. // Заявка Российской Федерации. – 27.07. 1994. – № 94028262/04.
8. Данов, С. М. Способ получения ароматических нитросоединений [Текст] / С. М. Данов, В. А. Колесников, Ефремов Р. В. и др. // Патент Российской Федерации. – 20.07.2013. – № 2394809.
9. Gong, S. Liquid phase nitration of benzene over supported ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid catalysts prepared by sol-gel method [Text] / S. Gong, L. Liu., Q. Cui, J. Ding. // J. Hazard. Mat. – 2010. – V. 178. – P. 404–408.
10. Heravi1, M. M. Nitration of aromatic compounds catalyzed by divanadium-substituted molybdophosphoric acid, H₅[PMo₁₀V₂O₄₀] [Text] / M. M. Heravi1 K. Bakhtiari, T. Benmorad et al. // Monatsh. Chem. – 2007. – V. 138, № 5. – P. 449-454.
11. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б. Е. Беркман. // М.: Химия. – 1964. – 344 с.
12. Schiefferle, D. Heterogeneous Nitration of Benzene [Text] / D. Schiefferle, C. Hanson, L. Albright // Industrial and Laboratory Nitrations; ACS Symposium Series. – Washington: American Chemical Society. – 1976. – 179-194.
13. Guenkel, A. A. Recent advances in the technology of mononitrobenzene manufacture [Text] / A. A. Guenkel, T. W. Maloney // Nitration: Recent laboratorial and industrial developments. ACS Symposium Series: Washington: American Chemical Society – 1996. – P. 223 - 233.
14. Biggs, R. D. Rate of nitration of benzene with mixed acid [Text] / R.D. Biggs, R. R. White // A. I. Ch. E. Journ. – 1956. – V.2, № 1. – P. 26 – 32.
15. Quadros, P. A. Different modeling approaches for a heterogeneous liquid-liquid reaction process [Text] / P. A. Quadros, M. S. Reis, C. M. S. G. Baptista // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. – V. 44. – P. 9414 – 9421.
16. Quadros, P. A. Benzene nitration: validation of heterogeneous reaction models / P. A. Quadros, N. M. C. Oliveira, C. M. S. G. Baptista // Chem. Eng. Sci. – 2004. –V. 59. – P. 5449 – 5454.
17. Quardos, P. A. Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale [Текст] / P. A. Quardos, N. M. C. Oliveira, C. M. S. G. Baptista// Chem. Eng. Journal. – 2005. – V.108, № 1 – P. 1-11.
18. Zaldivar, J. M. Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime [Text] / J. M. Zaldivar, E. Molga, M. A. Alós et al. // Chem. Eng. & Proc. – 1995. – V. 34. – P. 529- 542.
19. Zaldivar, J. M. Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime [Text] / J. M. Zaldivar, E Molga, M.A. Alós et al. // Chem. Eng. & Proc. – 1995. – V. 34.– P. 543 – 559.
20. Zaldivar, J. M. Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime [Text] / J. M. Zaldivar, E Molga, M.A. Alós et al. // Chem. Eng. & Proc. – 1996. – V. 35. – P. 91 – 105.
21. Вольтер, Б. В. Устойчивость режимов работы химических реакторов [Текст] / Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников // М.: Химия. – 1981. –200 с.
22. Кондратов, С. А. Моделирование непрерывного нитрования бензола в реакторе с переменным временем пребывания [Текст] / С. А. Кондратов, М. Д. Аль Хамадани, Р. П. Савяк // Вісник Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля. – 2011. – Вып. 10 (164). – Ч. 2. – С. 132–141.
23. Перевалов, В. П. Основы проектирования и оборудования производств тонкого органического синтеза [Текст] / В. П. Перевалов, Г. И. Колдобский // М.: Химия. – 1997. – С. 154.
24. Плановский А. Н. Специальная аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей [Текст] / А. Н. Плановский // М.-Л.: ГНТИХЛ. – 1940. – С. 192. -
25. 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.