

References

1. Potapova, V. M. Organikum. Workshop on Organic Chemistry [Text] / V. M. Potapova, S. V. Ponomarev. – Moscow, Publishing house Mir, 1979. – Vol. 2. – 121 p.
2. Francis, A. Organic Chemistry [Text] / A. Francis. – Ed. 7. – New York, NY 10020. Copyright. – 2007. – 1245 p.
3. George, S. Modern Organic Synthesis - An Introduction [Text] / S. George, H. Michael. – 2007. – 504 p.
4. Vaculyk, P. Chemistry of monomers v.1 translation from czech [Text] / P. Vaculyk. – M.: Publishing house IL, 1960. – 738 p.
5. Allen, C. F. H. Org. Synth. 2,3-dimethylbutadien [Text] / C. F. H. Allen, A. Bell // Synthesis of organic substances. – Publishing house foreign literature. – Moscow, 1952. – P. 189-191.
6. Stewart, J. J. P., Program Package MOPAC2009 [Electronic resource] / J. J. P. Stewart. – Available: \www/ URL: http://www.openmopac.net.
7. Senda, N. Program Package Winmostar [Electronic resource] / N. Senda. – Available: \www/ URL: http://winmostar.com.
8. Uryadov, V. G. Chemistry and computer modeling [Text] / V. G. Uryadov, E. N. Oficerov // Butlerov messages. – 2003. – № 1. – P. 1-8.
9. Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry [Text] / F. Jensen // Wiley. – 2006. – 620 p.
10. Steiner, T. The hydrogen bond in the solid state [Text] / T. Steiner // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – № 41. – P. 48.

УДК 66.095.81

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО АДИАБАТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Досліджено закономірності адіабатичного нітрування бензолу до нітробензолу з одночасною відгонкою продуктів реакції. Вивчено вплив на склад рідкої і парової фаз на виході: мольного вхідного співвідношення бензол - азотна кислота, тиску в системі, температури маси на вході. Показано, що проведення процесу під залишковим тиском дозволяє повністю перевести продукти в парову фазу за рахунок теплоти реакції

Ключові слова: адіабатичне нітрування, бензол, математична модель, склад фаз, тиск, температура, концентрація

Исследованы закономерности адиабатического нитрования бензола до нитробензола с одновременной отгонкой продуктов реакции. Изучено влияние на состав жидкой и паровой фаз на выходе: мольного входного соотношения бензол – азотная кислота, давления в системе, температуры массы на входе. Показано, что проведение процесса под остаточным давлением позволяет полностью перевести продукты в паровую фазу за счет теплоты реакции

Ключевые слова: адиабатическое нитрование, бензол, математическая модель, состав фаз, давление, температура, концентрация

А. А. Красильникова
Аспирант*

E-mail: krasina@list.ru

С. А. Кондратов

Доктор химических наук,
профессор, заведующий кафедрой

Кафедра высшей математики
и компьютерной технологии*

E-mail: kondratovsa@gmail.com

*Институт химических технологий

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

1. Введение

Нитробензол – важнейший продукт промышленного органического синтеза, основа для дальнейшего получения полимеров, красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ [1]. Мировой объем производства нитробензола превышает 2,5 млн тонн [2] и имеет тенденцию дальнейшему возрастанию. Технология нитробензола характеризуется сравнительно высокой энергоемкостью, образованием значительного количества отходов: газовых выбросов и сточных вод, подлежащих очистке. Разработка новых подходов к

совершенствованию технологии этого продукта, основанная на использовании современных методов, в том числе, математического моделирования, является актуальной проблемой.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Все существующие на сегодняшний день подходы к разработке технологии получения нитробензола базируются, в основном, на реакции нитрования бензола азотной кислотой:



Реакция 1 – Мононитрование бензола нитросмесью

Можно выделить следующие направления исследований:

а) проведение процесса (1) в паровой фазе на гетерогенных катализаторах;

б) проведение жидкофазного процесса (1) в условиях совмещения стадий в отсутствие серной кислоты;

в) проведение жидкофазного процесса (1) в смеси серной и азотной кислот.

Гетерогенно-каталитическое нитрование в паровой фазе в настоящее время интенсивно исследуется. Этот процесс представляет интерес с точки зрения «зеленой химии», так как является потенциально безотходным. Выявлен широкий круг веществ, катализирующих процесс (гетерополикислоты вольфрама и молибдена, твердые сульфаты титана и циркония на носителях, цеолиты и др. [3]), подобраны условия процесса, обычно – температура 160-170 °С [4, 5].

Нитрование азотной кислотой с совмещением стадий – процесс, в котором в одном аппарате сочетается нитрование в жидкой фазе, нитрование в паровой фазе над тарелками с катализатором и ректификация. Это позволяет поддерживать высокую скорость нитрования за счет выведения воды и поддержания в колонне высокой концентрации азотной кислоты [6]. Однако на сегодняшний день оба этих процесса еще далеки от промышленной реализации, и единственным промышленным способом получения нитробензола остается нитрование бензола в смеси серной и азотной кислот [7].

С точки зрения практики наиболее привлекательным вариантом получения нитробензола в смеси кислот является адиабатическое нитрование, позволяющее использовать теплоту, выделяющуюся в процессе, для укрепления отработанной серной кислоты [4, 5, 8 – 10]. Это позволяет существенно сократить энергоемкость процесса, связанную с укреплением и возвращением в технологический цикл серной кислоты.

Актуальной задачей является разработка компьютерной модели процесса адиабатического нитрования, которую можно использовать для поиска оптимальных технических решений. Ранее [11] мы разработали имитационную компьютерную модель стационарного процесса адиабатического нитрования. Было показано, что модель обладает сходимостью и передает основные особенности реального процесса адиабатического нитрования. Целью настоящей работы является изучение на этой модели закономерностей адиабатического нитрования бензола до нитробензола.

3. Результаты исследований модели адиабатического нитрования

3.1. Описание модели адиабатического нитрования

Стационарный процесс адиабатического нитрования моделировали в соответствии с алгоритмом, описанным нами ранее [11]. Физическая сущность рассматриваемого процесса заключается в следующем. Принимали, что реакция (1), в которую вводится избыток бензола, в реакторе протекает количественно. За счет протекания сильно экзотермической реакции

(1) масса в реакторе нагревается до температуры кипения, и часть содержимого реактора отгоняется. За счет этого снимается избыточное тепло. Масса в реакторе – двухфазная система. Неорганическая фаза содержит серную кислоту и воду, органическая – нитробензол и бензол. Можно считать, что равновесная паровая фаза над растворами серной кислоты с концентрацией до 90 % состоит только из воды. Поэтому при кипении массы будет образовываться гетероазеотроп, состоящий из воды, бензола и нитробензола. Температуру ($T, ^\circ C$) кипения массы и состав паровой фазы можно найти решением нелинейного уравнения (2), которое выражает аддитивность давлений органической и неорганической фаз, а также, что органическая фаза является идеальным раствором, а паровая фаза – идеальным газом:

$$P_{\text{атм}} = P_{H_2O}(C, T) + x_6 \cdot P_6^0(T) + x_{нб} \cdot P_{нб}^0(T) = P_{\text{атм}} \cdot (y_{H_2O} + y_6 + y_{нб}), \quad (2)$$

где $P_{\text{атм}}$ – давление в системе, мм. рт. ст.;

$P_{H_2O}(C, T)$ – давление пара воды над серной кислотой с концентрацией $C, \%$ и температуре T ;

$x_6, x_{нб}$ – мольные доли бензола и нитробензола в органической фазе;

$P_6^0(T), P_{нб}^0(T)$ – равновесное давление пара над чистыми бензолом и нитробензолом при температуре T ;

$$y_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{\text{атм}}}; \quad y_6 = \frac{x_6 \cdot P_6^0}{P_{\text{атм}}}; \quad y_{нб} = \frac{x_{нб} \cdot P_{нб}^0}{P_{\text{атм}}} \quad \text{– мольные}$$

доли воды, бензола и нитробензола в паровой фазе.

Зависимость давления пара чистых компонентов от температуры описывается уравнением Антуана:

$$\ln P_i = A_i + \frac{B_i}{T + C_i}, \quad (3)$$

где A, B, C – эмпирические параметры, получаемые из экспериментальных данных.

Сущность модели заключалась в следующем. Процессы нитрования и отгонки из реактора рассматривали, как последовательные. Полагали, что реакция (1) в нитраторе протекает со 100 %-ным превращением, и реакционная масса (в расчете на 1 кмоль загруженного бензола) приобретает дополнительную энтальпию за счет суммы энтальпий реакции (1) и разбавления кислотной смеси выделяющейся водой. Исходя из состава реакционной массы, рассчитывали ее температуру кипения $T_{\text{кип}}$ и ожидаемую температуру массы $T_{\text{ож}}$, делением ее энтальпии на среднюю теплоемкости. Если $T_{\text{ож}} > T_{\text{кип}}$, это означает, что часть массы переходит из жидкой фазы в паровую. Расчет количества и состава фаз после фазового перехода рассчитывали с помощью следующего алгоритма. На i -том шаге:

а) задавали малое количество моль h веществ, которое переходит в паровую фазу. Ввиду малости, считали, что в процессе испарения состав жидкой и паровой фаз не изменяется, а по окончании перехода состав меняется скачком;

б) рассчитывали количество моль компонентов, перешедших в паровую фазу на i -том шаге и оставшихся в паровой фазе, находили суммарные количества компонентов, перешедшие в паровую фазу за i шагов;

в) рассчитывали энтальпию, теплоемкость и ожидаемую температуру $T_{ож}$ жидкой фазы после ухода h моль в паровую фазу;

г) рассчитывали температуру кипения жидкой фазы на i -том шаге;

д) если после i -го шага выполняется неравенство: $T_{ож} > T_{кип}$ – увеличивали счетчик i на 1 и возвращались на шаг б) алгоритма. В противном случае расчеты заканчивали и получали равновесный состав жидкой и паровой фаз. Обе фазы имеют одинаковые температуры (с точностью, обеспечиваемой величиной h).

Нетрудно видеть, что рассмотренная модель имитирует процесс испарения сложной смеси и изменения при этом состава и тепловых характеристик. Детали алгоритма и расчетных методов приведены в [11].

Исследование модели проводили на примере промышленного процесса нитрования бензола кислотной нитросмесью с мольным соотношением $HNO_3 : H_2SO_4 : H_2O = 1 : 1,2 : 1,5$ [7], при соотношении азотная кислота : бензол 1:1.1 – 2 и расходе бензола 1 кмоль.

3.2 Об энтальпии реакций нитрования ароматических соединений

При анализе литературных данных были выявлены противоречия, касающиеся величины теплового эффекта реакции нитрования бензола и толуола, имеющие принципиальное значение для моделирования. Впервые расчет теплового эффекта нитрования был рассмотрен в работе [12]. В основу расчета была положена реакция нитрования в бесконечно разбавленном водном растворе:



Исходя из реакции (4), авторы получили расчетные значения энтальпии реакций нитрования, приведенные в табл. 1:

Таблица 1.
Энтальпии реакции нитрования (1) [12]

ArH	ArNO ₂	ΔH, КДж/моль
Бензол	Нитробензол	-123
Толуол	2-Нитротолуол	-106
	3-Нитротолуол	-123
	4-нитротолуол	-141

В последующем эти данные широко цитировались в литературе [13 – 15], однако без указания, что они относятся к реакции (4), а не к реакции (1), которая применяется в расчетах промышленных процессов нитрования. Реакция (1) основана на использовании 100 %-ной азотной кислоты. Энтальпия реакции (4) отличается от энтальпии реакции (1) на величину энтальпии бесконечного разбавления азотной кислоты. Учитывая, что [1] опубликована в 1921 г., мы пересчитали теплоты реакции нитрования (1) для бензола и толуола, используя современные данные по теплотам сгорания и образования (табл. 2), размещенные на

сайте Национального института стандартов США [16] и, опираясь на ошибки определения теплот сгорания, рассчитали ошибки расчета энтальпий образования и нитрования. Для расчета энтальпии нитрования толуола до 4-нитротолуола к энтальпии образования кристаллического продукта прибавляли энтальпию плавления.

В результате расчета стандартным методом физической химии, с учетом того, что все погрешности суммируются, получены следующие значения энтальпий нитрования: - бензола до нитробензола: (-148±3) кДж/моль, толуола до 2-нитротолуола, 3-нитротолуола и 4-нитротолуола, соответственно, (-133±7), (-155±6) и (-155±6) кДж/моль. При нитровании толуола в промышленных условиях образуется смесь изомерных моонитротолуолов, содержащая 57,5 % 2-изомера, 4 % 3-изомера и 38,5 % 4-изомера. Энтальпия образования такой смеси составляет (142±7) кДж/моль. Эти значения были использованы нами в настоящей и последующей работах при моделировании.

Таблица 2

Энтальпии сгорания и образования веществ, принимающих участие в реакции нитрования

Вещество	Агрег. сост.	Энтальпия, кДж/моль	Абсолютная погрешность, кДж/моль.	Литература
Сгорание				
Бензол	ж.	-3267,5	0,42	[17]
Толуол	ж.	-3909,3	0,5	[17]
Нитробензол	ж.	-3088,08	0,42	[18]
2-нитротолуол	ж.	-3745,3	3,8	[19]
3-нитротолуол	ж.	-3723,5	3,3	[19]
4-нитротолуол	кр. ¹⁾	-3706,9	2,9	[20]
Образование				
CO ₂	г.	-393,51	0,13	[20]
H ₂	г.	-285,83	0,04	[20]
HNO ₃	ж.	-174,1	0,6	[21]

Примечание: ¹⁾ Энтальпия плавления 4-нитротолуола 16,0 кДж/моль [20]

3.3. Влияние технологических факторов на процесс нитрования бензола

Нашей задачей при моделировании было получение ответа на вопрос: при каких условиях в результате адипатического нитрования можно получить отработанную кислоту с такой концентрацией серной кислоты, чтобы ее можно было использовать для приготовления нитросмеси без дополнительного упаривания. Расчеты показывают, что, если использовать для приготовления нитросмеси 99 %-ную азотную кислоту, то концентрация серной кислоты должна составить 79-80 %. Поэтому мы на рассмотренной модели исследовали условия получения отработанной кислоты с указанной концентрацией и состав органической и паровой фаз, образующихся при этом. Из числа входных факторов исследовали влияния мольного соотношения бензол – азотная кислота, остаточного давления в системе, температуры массы на входе.

Влияние соотношения бензол – азотная кислота.

Как следует из рис. 1, с увеличением избытка бензола наблюдается уменьшение температуры кипения массы и одновременное уменьшение концентрации отработанной серной кислоты. Это связано с тем, что в органическом слое увеличивается содержание легкокипящего компонента (бензола), сопровождающееся снижением температуры кипения гетероазетропов вода–серная кислота–бензол–нитробензол и, соответственно, обогащением паровой фазы бензолом за счет снижения в них воды.

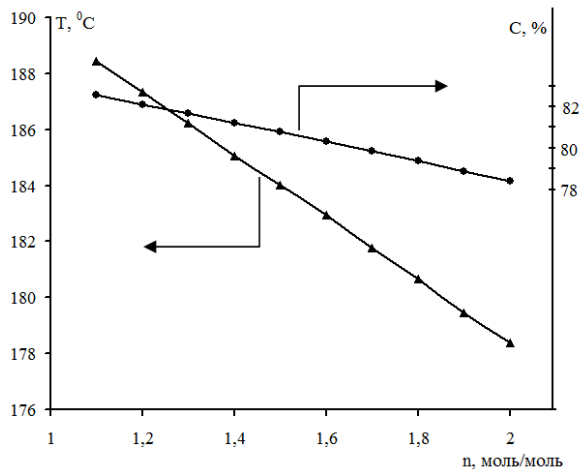


Рис. 1. Зависимость температуры кипения (Т, °С) и концентрации отработанной серной кислоты (С, %) от соотношения бензол–азотная кислота в системе (n, моль/моль)

Как следует из рис. 1, при 10 %-ном избытке бензола при нормальном атмосферном давлении получается отработанная кислота с концентрацией 82 %, что ниже требуемой. Повышению концентрации могло бы способствовать снижение избытка бензола, но это нежелательно по технологическим причинам, из-за возрастания риска получения продуктов динитрования бензола, ухудшающих качество товарного нитробензола.

Влияние давления в системе.

Исследования проводили для остаточного давления в системе 450-760 мм, при мольном соотношении бензол-азотная кислота 1,1:1. Как следует из данных табл. 3, при уменьшении остаточного давления в системе с 760 до 450 мм концентрация серной кислоты увеличивается с 82 до 84 %, то есть достигается желательная концентрация. При этом наблюдается снижение температуры кипения смеси. Необходимо отметить, что в процессе испарения практически весь бензол и большая часть нитробензола переходят в паровую фазу. По мере снижения давления в системе происходит увеличение степени перехода нитробензола в паровую фазу: с 82 % до 100 % от общего содержания (табл. 3).

Таким образом показано, что проведение процесса под остаточным давлением позволяет полностью перевести продукты в паровую фазу за счет теплоты реакции. Это позволяет избежать стадии отделения продуктов нитрования от отработанной кислоты, заменив ее на отделение от воды после конденсации паровой фазы.

Таблица 3

Зависимость температуры кипения и концентрации отработанной кислоты от остаточного давления в системе

Остаточное давление, мм рт. ст.	Температура кипения смеси, °С	Концентрация отработанной серной кислоты, %	Паровая фаза, моль/моль загруженного бензола		
			бензол	Нитробензол	Вода
450	173	83,5	0,1	1,00	1,22
500	176	83,4	0,1	0,98	1,20
550	179	83,2	0,1	0,94	1,19
600	181	83,1	0,1	0,91	1,17
760	188	82,6	0,1	0,82	1,13

Влияние дополнительного подогрева нитросмеси.

При введении в систему нитросмеси, предварительно нагретой до 40 °С при проведении процесса под атмосферным давлением наблюдается повышение стационарной температуры и увеличение концентрации отработанной кислоты до требуемого уровня (рис. 2, 3).

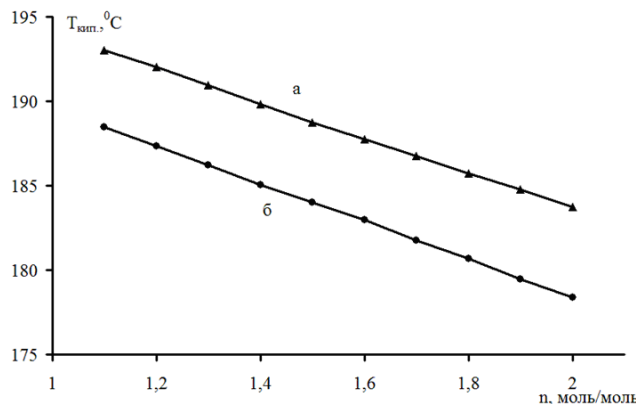


Рис. 2. Зависимость температуры кипения (Т, °С) от соотношения бензол–азотная кислота в системе (n, моль/моль): а – при дополнительном подогреве; б – без подогрева

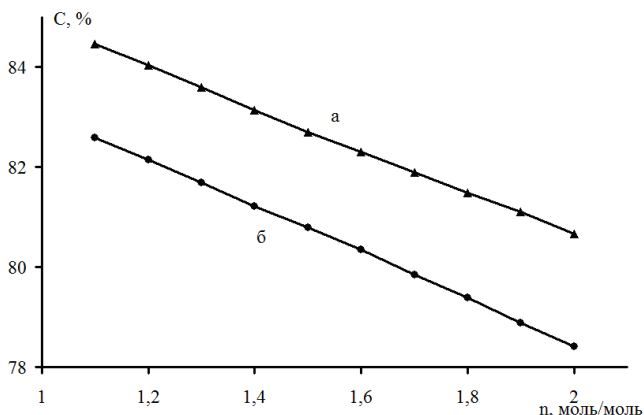


Рис. 3. Зависимость концентрации отработанной кислоты (С, %) от соотношения бензол–азотная кислота в системе (n, моль/моль): а – при дополнительном подогреве; б – без подогрева

4. Обсуждение результатов

Результаты моделирования показывают, что энергии, выделяющейся в процессе адиабатического нитрования, достаточно для отгонки образующейся воды и получения отработанной кислоты с концентрацией 82 %.

Эти результаты указывают на то, что в процессе адиабатического нитрования, в отличие от классического способа, получаются 2 выходных смеси: серная кислота – нитробензол (кубовая жидкость) и бензол – нитробензол – вода. Для выделения товарного нитробензола они должны обрабатываться порознь. Это, безусловно, несколько усложняет технологическую схему.

5. Выводы

1. На математической модели непрерывного адиабатического нитрования с отгонкой массы за счет тепла процесса исследованы закономерности нитрования бензола.

2. Выявлено влияние входных технологических факторов: мольного соотношения бензол – азотная кислота, остаточного давления в системе, температуры массы на входе.

3. Показано, что проведение процесса под остаточным давлением 450 мм рт.ст. позволяет полностью перевести продукты в паровую фазу за счет теплоты реакции и получить отработанную серную кислоту с концентрацией не менее 80 %, которую можно использовать для приготовления нитросмеси без дополнительного укрепления.

Литература

1. Грейш, А. А. Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах [Текст] / А. А. Грейш // Рос. хим. Журнал. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 92-104.
2. Жилин, В. Ф. Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола [Текст] / В. Ф. Жилин, В. Д. Збарский // Рос. хим. Журнал. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 104-115
3. Козлова, О. В. Эффективность гетерогенных катализаторов газофазного нитрования бензола [Текст] / О. В. Козлова, А. Г. Базанов, Н. Г. Зубрицкая // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2010. – № 8. – С. 52-54.
4. Quardos, P. A. Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale [Текст] / P. A. Quardos, Nuno M. C. Oliveira, Cristina M. S. G. Baptista // Chem. Eng. Journal. – 2005. - №108. – p.1-11
5. Verner, A. Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene [Текст] / A. Verner et al. // United States Patent. – May 23, 1978. - №4,091,042
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. – С.19
7. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б. Е. Беркман. // М.: Химия. – 1964. – С. 344
8. Andreas Rausch. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration [Текст] / Andreas Rausch et al. // United States Patent. – Aug. 24, 2010. - №US7,781,624 B2
9. Jurgen Munnig. Process for the continuous preparation of nitrobenzene [Текст] / Jurgen Munnig et al. // United States Patent. – Jan. 22, 2013. - №US8,357,827 B2
10. Andreas Rausch. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration [Текст] / Andreas Rausch et al. // United States Patent. – Jul. 23, 2009. - №US2009/0187051 A1
11. Кондратов, С. А. Модель адиабатического нитрования ароматических соединений [Текст] / С. А. Кондратов, А. А. Красильникова // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. №3/6 (63). – С. 16-21
12. Garner, W. E. Heat of combustion and formation of nitro-compounds. Part I. – Benzene, toluene, phenol and methylaniline series [Текст] / W. E. Garner and C. L. Abernethy. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – Jun. 1, 1921. – Vol. 99. – №698. – p.213-234
13. Philip Herkimer Groggins. Unit Processes in Organic Synthesis [Текст] / Philip Herkimer Groggins. // New York.: McGraw-Hill. – 1988. – p. 1042
14. Tadeusz Urbanski. Chemistry and technology of explosives [Текст] / Tadeusz Urbanski. // Warszawa.: PWN–Polish Scientific publishers. – 1964. – p. 635
15. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ [Текст] / Е. Ю. Орлова. // Л.: Химия. – 1981. – С. 312
16. Национального института стандартов США: [Электронный ресурс]. США., 2012. URL: <http://webbook.nist.gov/>.
17. Good, W. D. Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and n-hexane [Текст] / W. D. Good, N. K. Smith // J. Chem. Eng. Data. – 1969. – №14. – p.102-106.
18. Lebedeva, N. D. Standard enthalpy of formation of nitrobenzene [Текст] / N. D. Lebedeva, Y. A. Katin, G. Y. Akhmedova // Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.). – 1971. - №45. – p. 1192-1193
19. Lenchitz, C. Thermodynamic properties of several nitrotoluenes [Текст] / C. Lenchitz, R. W. Velicky, G. Silvestro, L. P. Schlosberg // J. Chem. Thermodyn. – 1971. - №3. – p. 689-692
20. Cox, J. D. Values for Thermodynamics [Текст] / J. D. Cox, D. D. Wagman, and V. A. Medvedev // New York.: Hemisphere Publishing Corp. – 1989. – p. 271
21. Lange's Handbook of Chemistry, 15 edition [Текст] / ed. J. A. Dean. // N.Y.: McGraw-Hill Professional. – 1998. – p.1291