

На основі літературних даних розроблено математичну модель, що описує склад і тиск парів у системі нітратні кислоти – сульфатна кислота – вода при низькому вмісті HNO_3 . Модель дозволяє з точністю, що є достатньою для практичних цілей, розраховувати температуру кипіння потрійних розчинів і вміст нітратної кислоти у паровій фазі

Ключові слова: математичне моделювання, система $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, парова фаза, склад, температура

На основе литературных данных разработана математическая модель, описывающая состав и давление паров в системе азотная кислота – серная кислота – вода при низком содержании HNO_3 . Модель позволяет с точностью, достаточной для практических целей, рассчитывать температуру кипения тройных растворов и содержание азотной кислоты в паровой фазе

Ключевые слова: математическое моделирование, система $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, паровая фаза, состав, температура

УДК 661.56:544.35.032.72:519.711.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55879

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

С. А. Кондратов

Доктор химических наук, профессор*

E-mail: kondratovsa@gmail.com

Т. Н. Хлякина

Начальник научного центра

ООО «Научно-производственное

объединение «Заря»

Аспирант*

E-mail: tnx.77@mail.ru

*Кафедра высшей математики и

компьютерных технологий

Институт химических технологий

Востокукраинского национального

университета им. В. Даля

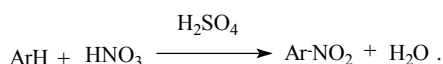
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганской обл., 93010

1. Введение

В технологии продуктов органического синтеза значительную роль играют процессы нитрования ароматических соединений, широко используемые в производстве полимеров, взрывчатых веществ, химикатов для полимерных материалов, лекарственных препаратов и др. [1, 2]. Мировое производство ароматических нитросоединений, особенно мононитросоединений, имеет тенденцию к постоянному росту, поэтому актуален поиск путей совершенствования технологии производства мононитросоединений с целью повышение производительности процесса.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Промышленная технология получения мононитросоединений ароматического ряда основана на взаимодействии ароматических соединений с азотной кислотой в среде серной кислоты, играющей роль каталитической среды:



Традиционный процесс нитрования проводят по непрерывному способу в реакторах перемешивания

при невысокой температуре (50–70 °С [1]) и значительном разбавлении массы отработанной серной кислотой, играющей роль теплового буфера. Из-за этого производительность процесса остается сравнительно невысокой.

В настоящее время более перспективным вариантом промышленной технологии производства ароматических нитросоединений считается адиабатическое нитрование смесью серной и азотной кислот [1]. Этот процесс запатентован для получения ароматических мононитросоединений: нитробензола [3–6], мононитротолуолов [7, 8], мононитрохлорбензолов и дихлорнитробензолов [3, 9], ксилола, нафталина и метилнафталинов [3]. Он позволяет не только повысить производительность процесса, но также сократить энергозатраты и улучшить качество мононитросоединений за счет сокращения содержания примесей [1].

Анализ патентов [3–9] позволяет выявить общие особенности процессов адиабатического нитрования. Для ароматических соединений разной природы (ароматических углеводородов, ароматических моно- и дихлорбензолов) используется практически идентичный режим нитрования:

– использование избытка в 5–20 % ароматического соединения по сравнению с количеством азотной кислотой;

– использование для нитрования нитросмеси с низкой концентрацией азотной кислоты (2,5–8 % масс.) и высоким содержанием воды (не менее 25 %),

– процесс протекает при интенсивном перемешивании в условиях непрерывного или периодического процессов. В непрерывном варианте процесс проводят в каскаде реакторов перемешивания [4], в трубчатом реакторе, снабженном зоной перемешивания и содержащим внутри статические диспергирующие элементы: камеры типа «диффузор-конфузор», сетку, перфорированные металлические перегородки и т. п. [3, 5–8]. В периодическом варианте в лабораторных условиях процесс проводят при очень интенсивном перемешивании (затраты мощности 5–30 Вт/дм³) и быстром добавлении реагентов [7];

– реагенты перед смешением нагревают до 60–80 °С, в результате чего температура в ходе реакции поднимается до 130–140 °С за счет теплоты нитрования [3–9]. При этом время пребывания массы в системе составляет: от 0,5–7,5 мин (в непрерывном процессе в трубчатом реакторе [3]) до 11 мин [4] (каскад из 4 реакторов перемешивания), около 2 мин (в периодическом варианте адиабатического [7]).

Благодаря сочетанию использования нитросмеси с низкой концентрацией азотной кислоты и высокой концентрации воды, избытка нитруемого соединения, высокой температуры и низкого времени пребывания достигается полная конверсия азотной кислоты и крайне низкое содержание в целевых продуктах нежелательных побочных продуктов динитрования (от 0,01 до 0,03 % масс.) [3–9].

Актуальной проблемой является разработка методов расчета и моделирования процессов адиабатического нитрования, которые можно использовать при разработке технологических процессов и в проектировании промышленных установок. В рамках этой проблемы, в связи с высокой температурой процесса, при моделировании режима работы реакторов адиабатического нитрования возникает задача оценки температуры кипения и состава паровой фазы гетерогенной системы «кислотная смесь – нитропродукт – ароматический углеводород». Ключевой частью этой задачи является подзадача определения, в зависимости от температуры, давления и состава паров в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при низком содержании азотной кислоты.

Из-за большой разницы в температурах кипения серной кислоты по сравнению с азотной кислотой и водой, паровая фаза системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ содержит только H_2O и HNO_3 , вплоть до очень высоких концентраций серной кислоты. К сожалению, экспериментальные данные для этой системы немногочисленны. Впервые измерения давления и состава пара в тройной системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ проведены в 1917–1920 г. Паскалем и Гарнье, результаты этих измерений приведены в справочнике [10]. Позднее [11] Эллис и Твейтс подвергли эти данные критике, как ненадежные, выполнили серию прецизионных измерений в широком диапазоне концентраций серной и азотной кислот и построили треугольные диаграммы составов и температур кипения тройной смеси. Жанг, Вудридж и Молина [12], при изучении механизма образования атмосферных аэрозолей, провели прецизионные измерения равновесного состава паров в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ в диапазоне концентраций серной кислоты 35–75 % и диапазоне температур 190–230 К. Авторы [12] провели математическую обработку равно-

весных данных и получили модель в виде уравнений (1) и (2), связывающие давление паров воды и азотной кислоты с составом жидкой фазы:

$$\ln P_{\text{HNO}_3} = a_1 + a_2 y + \ln x + a_3 x, \quad (1)$$

$$\ln P_{\text{H}_2\text{O}} = b_1 + b_2 x + b_3 y + b_4 \ln y + b_5 \ln^2 y + b_6 \ln^3 y, \quad (2)$$

где x, y – мольные доли азотной кислоты и серной кислоты в растворе.

Зависимость коэффициентов a и b от температуры описывается уравнением:

$$a_i = A_i + B_i / T. \quad (3)$$

Уравнения (1) и (2) хорошо описывают зависимости давления пара в исследованном диапазоне температур. Однако проверка показала, что при более высоких температурах (373–400 К), используемых в практике химической промышленности, они дают неверные результаты: расчетные значения мольной доли азотной кислоты в парах отличаются от экспериментальных [16] более чем на порядок.

Проблема разработки моделей, основанных на прецизионных измерениях, во многом связана со структурой данных. Если эти данные представлены в таблице, где независимые переменные изменяются с определенным шагом и для прогнозирования не требуется выходить за границы области допустимых значений, заданных этой таблицей, то для построения модели можно использовать аппарат теории сплайнов. Например, данные по давлению паров воды над растворами серной кислоты в зависимости от температуры и концентрации можно интерполировать бикубическими сплайнами [12], расчет которых является стандартной функцией во многих пакетах прикладной математики. К сожалению, для тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ данные о составе паровой фазы [16] такой структуры не имеют, и разработка модели становится нетривиальной задачей.

Таким образом, актуальной проблемой для моделирования реакторов адиабатического нитрования является разработка на основании имеющихся экспериментальных данных математической модели, которую можно использовать для расчетов состава и давления пара в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$.

3. Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является разработка по экспериментальным данным [11] математической модели, описывающей состав паровой фазы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ в диапазоне концентраций серной кислоты 60–80 % и низком содержании азотной кислоты (до 3 % мольн.). Серная кислота в этом диапазоне концентраций образуется в процессе нитрования ароматических соединений.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

– получение вспомогательных математических моделей, описывающих зависимость давления паров азотной кислоты от температуры и давления паров воды в зависимости от состава и температуры водных растворов серной кислоты;

– выявление зависимости содержания азотной кислоты в паровой фазе в зависимости от ее мольной доли в жидкой фазе тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ и определения коэффициентов активности;

– выявление зависимости коэффициентов активности азотной кислоты от концентрации серной кислоты в растворе;

– синтез модели зависимости парциальных давлений азотной кислоты и воды и ее проверка при расчете температуры кипения и состава тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$.

4. Расчеты физико-химических параметров

4. 1. Расчет параметров уравнения Антуана для азотной кислоты.

Расчеты и моделирование проводили в среде пакета прикладной математики Scilab. Зависимость давления паров азотной кислоты (P , мм рт. ст.) от температуры (t , °C) описывали уравнением Антуана:

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{t + C} \quad (4)$$

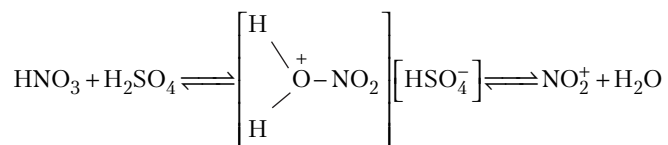
Расчет параметров A , B , C проводили нелинейным методом наименьших квадратов по экспериментальным данным [10] в диапазоне температур 0–90 °C. Получены следующие значения параметров: $A=14,05759$; $B=1768,55$; $C=152,496$; коэффициент детерминации $R^2=0,9991$.

4. 2. Расчет давления паров воды над растворами H_2SO_4

Для расчета давления паров воды над растворами серной кислоты экспериментальные данные [14], заданные в виде таблицы с равноотстоящими значениями температуры (0–250 °C и концентрации (5–85 %), предварительно интерполировали бикубическим сплайном [13]. Далее рассчитывали значения интерполирующего сплайна в диапазоне температур для промежуточных точек, представляющих интерес с точки зрения настоящей работы

5. Разработка и анализ целевой модели

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ характеризуется сильным взаимодействием компонентов: в смесях наблюдается не только сильная сольватация компонентов, но также частичное протонирование азотной кислоты серной, а при высокой концентрации последней (более 85 %) – равновесное образование бисульфата нитрония [15]:



Поэтому можно предположить, что при низких концентрациях азотной кислоты закон Рауля (пропорциональность парциального давления паров HNO_3

мольной доле этого вещества в растворе) будет выполняться с точностью до множителя (коэффициента активности), величина которого зависит от концентрации серной кислоты.

Для проверки были проанализированы экспериментальные данные по составу пара и температурам нормального кипения растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ при низком мольном содержании азотной кислоты (до 2 % мольн.) и концентрациях серной кислоты 60–80 %. По уравнению Рауля (5) были рассчитаны парциальные давления азотной кислоты при экспериментальных значениях температуры кипения:

$$P_c = P^0 \cdot x = \exp\left(A + \frac{B}{t + C}\right) \cdot x, \quad (5)$$

где $P^0 = \exp\left(A + \frac{B}{t + C}\right)$ – давление паров чистой азотной кислоты, которое рассчитывается по уравнению (4); x – мольная доля азотной кислоты в растворе.

Полученные значения сопоставили с наблюдаемыми значениями давления паров (из данных по составу паровой фазы при нормальном кипении) и рассчитали коэффициенты активности:

$$\gamma = \frac{P}{P_c}, \quad (6)$$

где P – экспериментальные значения давления паров.

Как следует из табл. 1, коэффициенты активности азотной кислоты в растворе в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ во всех случаях существенно превышают 1. При этом для близких значений концентрации серной кислоты коэффициенты активности в первом приближении можно считать одинаковыми: среднеквадратические отклонения не превышают 10 % отн. С увеличением массовой концентрации серной кислоты от 60 до 80 % средние значения коэффициентов активности увеличиваются по линейному закону (рис. 1). Зависимость среднего коэффициента активности от массовой концентрации серной кислоты описывается уравнением (7) с коэффициентом детерминации 0,998:

$$\bar{\gamma} = -4,63 + 0,099 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}. \quad (7)$$

Объединяя уравнения (5), (7), получаем уравнение модели для расчета давления паров азотной кислоты в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ при низком (до 2 % мольн.) содержании HNO_3 в растворе:

$$P = (-4,63 + 0,099 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \cdot \exp\left(14,058 - \frac{1768,6}{t + 152,5}\right) \cdot x. \quad (8)$$

На основе зависимости (8) была разработана модель для расчета температуры кипения и состава паровой фазы тройной смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ в диапазоне концентраций серной кислоты 60–80 % масс. и азотной кислоты до 2 % мольн. Считали, что давление паров в системе складывается из суммы давлений паров азотной кислот и воды. Источником последней считали систему вода – серная кислота (с той концентрацией H_2SO_4 , в которой она находится в тройной системе).

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения нормальной температуры кипения и мольной доли азотной кислоты в парах в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

H_2SO_4 , % масс.	$x \cdot 10^2$	Нормальная температура кипения, °С		Мольная доля HNO_3 в парах, % мол	
		Эксп. [11]	Расчет	Эксп. [11]	Расчет
80,5	0,15	198,3	203,8	4,7	5,9
79,3	0,32	196,6	196,6	10	10,9
80,4	0,54	197,9	198,5	19,73	18,7
81	0,81	196,6	197,3	29,55	27,5
80,1	0,96	193,9	192	34,6	30,2
70	0,19	161,4	165	2,58	2,8
69,3	0,45	163	161,8	5,86	6
70,4	0,62	165	164,4	9,47	9,2
70	0,87	165,8	162,1	13,3	12,2
70	1,39	164,6	159,5	21	18,4
69,8	2,13	162	155,8	34,66	26,6
59,8	0,45	140,5	138,7	2,08	2,24
59	0,94	138	136,4	4,58	4,2
60,5	1,51	141,5	138,3	7,9	7,9
60,6	2,37	142,2	137,1	13,3	12,1

Тогда нормальную температуру кипения можно рассчитать, решая относительно температуры нелинейное уравнение:

$$P_{\text{ат.}} = P_{\text{H}_2\text{O}}(C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, t) + P(C_{\text{HNO}_3}, t), \quad (9)$$

где $P_{\text{ат.}}$ – атмосферное давление, мм рт. ст.; $P_{\text{H}_2\text{O}}(C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, t)$ – давление паров воды над раствором серной кислоты, мм рт. ст. (рассчитывается по бикубическому сплайну); $P(C_{\text{HNO}_3}, t)$ – давление паров азотной кислоты (уравнение (8)), мм рт. ст.

Исходя из найденной температуры кипения, рассчитывали парциальное давление паров азотной кислоты $P(C_{\text{HNO}_3}, t_{\text{кип}})$ и мольную долю в паровой фазе.

Таблица 1

Коэффициенты активности азотной кислоты (γ) и их средние значения ($\bar{\gamma}$) в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$. Обозначения: x, y – мольные доли азотной кислоты в жидкой и паровой фазах, СКО – среднеквадратическое отклонение

Экспериментальные данные [11]				Расчет			
H_2SO_4 , % масс.	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^2$	$t_{\text{кип}}$, °С	P , мм рт. ст.	P_c	g	$\bar{\gamma}$ (СКО)
80,5	0,15	4,7	198,3	35,7	12,4	2,89	–
79,3	0,32	10	196,6	76,0	25,7	2,96	–
80,4	0,54	19,73	197,9	149,9	44,2	3,39	3,25
81,0	0,81	29,55	196,6	224,6	65,1	3,45	(0,30)
80,1	0,96	34,6	193,9	263,0	74,1	3,55	–
70,0	0,19	2,58	161,4	19,6	8,6	2,27	–
69,3	0,45	5,86	163	44,5	21,1	2,11	2,37
70,4	0,62	9,47	165	72,0	30,1	2,39	(0,19)
70,0	0,87	13,3	165,8	101,1	42,8	2,36	–
70,0	1,39	21	164,6	159,6	67,0	2,38	–
69,8	2,13	34,66	162	263,4	98,0	2,69	–
59,8	0,45	2,08	140,5	15,8	13,7	1,15	–
59,0	0,94	4,58	138	34,8	27,2	1,28	1,27
60,5	1,51	7,9	141,5	60,0	46,9	1,28	(0,08)
60,6	2,37	13,3	142,2	101,1	74,7	1,35	–

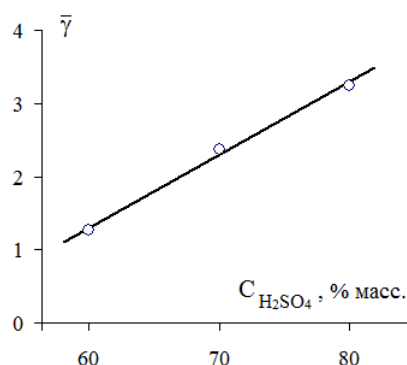


Рис. 1. Зависимость среднего значения коэффициента активности азотной кислоты в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ от массовой концентрации серной кислоты

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных приведено в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными данными. Это позволяет использовать разработанную модель как составную часть при разработке моделей реакторов адиабатического нитрования. Отметим, что разработанная модель может быть использована также при расчетах и проектировании систем регенерации отработанной серной кислоты, содержащей следы азотной кислоты.

6. Выводы

1. На основе экспериментальных данных [11] разработана математическая модель, описывающая зависимость давления паров от температуры и состава гомогенной системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при низких концентрациях азотной кислоты и концентрации серной кислоты 60–80 % масс. Модель представляет собой аналитическое описание в виде нелинейного алгебраического уравнения (8).

2. Показано, что модель позволяет с удовлетворительной точностью рассчитать температуру кипения смеси $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и состав паровой фазы при нормальной температуре кипения в диапазоне концентрации H_2SO_4 60–80 % масс., отвечающему составу отработанной кислоты, образующейся в процессах мононитрования ароматических соединений.

3. Модель может быть использована как подсистема для моделирования реакторов адиабатического нитрования ароматических соединений и процессов регенерации отработанной серной кислоты.

Литература

- 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.

2. Olah, G. A. Nitration. Methods and Mechanisms [Text] / G. A. Olah, R. Malhorta, S. C. Narang. – New York : VCH, 1989. – 330 p.
3. Adiabatic process for nitration of nitratable aromatic compounds. United States Patent CA1069137A, CA1069137A1, DE2655197A1, DE2655197C2 [Text] / Alexanderson V, Trecek J. B., Vanderwaart C. M. – № 4021498; declared 09.12.1975; published 03.05.1977.
4. Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene. United States Patent CA1083608A, CA1083608A1, DE2821571A1 [Text] / Alexanderson V, Trecek J. B., Vanderwaart C. M. – № 4091042; declared 19.08.1977; published 23.05.1978
5. Process for the continuous preparation of nitrobenzene. United States Patent CN102153476A, CN102153476B, DE102010006984A1, EP2354117A1, EP2354117B1, US20110196177 [Text] / Munnig J., Pennemann B., Rausch A. K. – № 8357827; declared 02.02.2011; published 22.01.2013.
6. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration. United States Patent CN101456817A, DE102007059513A1, EP2070907A1, EP2070907B1, US20090187051 [Text] / Rausch A., Knauf T., Bolton J., Racoos A. – № 7781624; declared 08.12.2008; published 24.08.2010.
7. Process for the adiabatic preparation of mononitrotoluenes. United States Patent CA2142257A1, CA2142257C, CN1070472C, CN1111614A, DE4410417A1, EP0668263A1, EP0668263B1 [Text] / Konig B.-M., Judat H., Blank H. U. – № 5648565; declared 12.07.1996; published 15.07.1997.
8. Process for adiabatic production of mononitrotoluene. United States Patent CN104220416A, DE112013001622T5, US20130253233, WO2013140369A1, WO2013140369A9 [Text] / Gattrell M. – № 8907144; declared 22.03.2012; published 09.12.2014.
9. Process for the adiabatic preparation of mononitrohalogenobenzenes. United States Patent DE4411064A1, EP0675104A1, EP0675104B1 [Text] / Blank H. U., Judat H., Konig B.-M. – № 5714647; declared 21.01.1997; published 3.02.1998.
10. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology. Vol. 3 [Text] / E. V. Washburn (Ed.). – New York : McGraw Hill, 1928. – 444 p.
11. Ellis, S. R. M. Vapour-liquid equilibria of nitric acid – water – sulphuric acid mixtures [Text] / S. R. M. Ellis, J. M. Thwaites // Journal of Applied Chemistry. – 1957. – Vol. 7, Issue 4. – P. 152–160. doi: 10.1002/jctb.5010070402
12. Zhang, R. Vapor pressure measurements for the H₂SO₄/HNO₃/H₂O and H₂SO₄/HCl/H₂O systems: incorporation of stratospheric acids into background sulfate aerosols [Text] / R. Zhang, P. J. Wooldridge, M. J. Molina // Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 97, Issue 32. – P. 8541–8548. doi: 10.1021/j100134a026
13. Кондратов, С. А. Модель адиабатического нитрования ароматических соединений [Текст] / С. А. Кондратов, А. А. Красильникова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т. 3, № 6 (66). – С. 16–20. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/14783/12585>
14. Perry's chemical engineers' handbook [Text] / R. H. Perry, D. W. (Eds.). – New York : McGraw-Hill, 1999. – P. 2–79.
15. Hoggett, J. G. Nitration and aromatic reactivity [Text] / J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schofield. – Cambridge: University Press, 1971. – 246 p.