

Красильникова А. А.,
Кондратов С. А.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АУДИТ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НИТРОСМЕСИ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Исследовано с помощью методов математического моделирования возможности и целесообразности использования неконцентрированной азотной кислоты для приготовления нитросмесей для нитрования бензола и толуола с одновременным локальным концентрированием отработанной кислоты. Показано, что локальный процесс концентрирования отработанной кислоты до необходимой рабочей концентрации оказывается более выгодным, чем централизованное концентрирование до 92–96 %-ной кислоты.

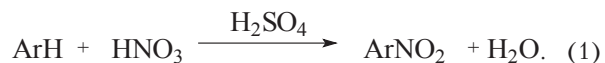
Ключевые слова: математическое моделирование, бензол, толуол, нитрование, концентрирование, нитросмесь, локальный процесс, отработанная кислота.

1. Введение

Ароматические мононитросоединения, прежде всего, нитробензол и нитротолуолы — важнейшие продукты промышленности органического синтеза, исходные вещества для получения полимеров, красителей, взрывчатых веществ, ядохимикатов и др. [1, 2]. Суммарный объем производства нитробензола и мононитротолуолов составляет несколько миллионов тонн и имеет тенденцию к постоянному возрастанию. В этой связи актуальной проблемой является совершенствование технологии этих продуктов, направленное на снижение их себестоимости.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В настоящее время нитробензол и мононитротолуолы получают взаимодействием ароматических углеводородов с азотной кислотой в среде серной кислоты по уравнению:



В промышленности нитрование проводят по непрерывному способу [3–5]. При этом, в нитратор непрерывно вводят по трем независимым линиям, связанным общим автоматическим управлением, следующие жидкие реагенты:

а) ароматический углеводород, подвергаемый нитрованию;

б) заранее приготовленную нитросмесь (будем называть ее базовой нитросмесью). Состав нитросмеси индивидуален для каждого углеводорода. Для нитрования бензола нитросмесь содержат (на 1 кмоль бензола):

1 кмоль (30,35 % масс) азотной кислоты, 1,2 кмоль (56,65 % масс) серной кислоты и 1,5 кмоль (13,00 % масс) воды [4]. Для мононитрования толуола нитросмесь содержит (на 1 кмоль толуола) 1 кмоль азотной кислоты, 1,28 кмоль серной кислоты и 2 кмоль воды [4]. В результате нитрования по реакции (1) после полного исчерпания ароматического углеводорода нитросмесь превращается в отработанную кислоту: раствор серной кислоты, разбавленный выделенной водой. Для нитрования бензола концентрация образовавшейся отработанной кислоты составляет 72,32 %, для толуола — 69,91 % [4];

в) отработанную кислоту, из которой предварительно извлечена остаточная азотная кислота. Она вводится в систему как буфер для снятия большого количества тепла, выделяющегося при нитровании, чтобы сделать процесс управляемым. Количество вводимой кислоты (в кг на 1 кг ароматического углеводорода) называется модулем нитратора [6].

Отработанную кислоту после нитрования подвергают экстракции углеводородом для выделения остатков нитросоединений и азотной кислоты и далее часть возвращают на нитрование, а остальное направляют на централизованные общезаводские установки денитрации и концентрирования путем отгонки воды горячими дымовыми газами [7]. В результате получают 91–96 % серной кислоты, которую используют для приготовления нитросмесей.

В современных условиях нашей страны подобные схемы, разработанные в период плановой экономики, работают нестабильно из-за проблем, связанных с непостоянной конъюнктурой на продукцию. Поэтому возникает проблема создания локальных установок переработки отработанной кислоты. Предпосылкой к этому могут служить технологии, основанные на проведении нитрования с избытком ароматического углеводорода, где при нитровании происходит полное исчерпание азотной кислоты.

Современным примером таких технологий является т. н. «адиабатическое нитрование», когда процесс проводят при достаточно низком модуле при высокой температуре в условиях избытка бензола или толуола [8–12]. Это позволяет значительно повысить производительность стадии нитрования и получать моонитросоединения с минимальным содержанием динитросоединений.

Базовые нитросмеси можно приготовить только из концентрированной азотной кислоты или меланжа, которые относительно дороги. Представляет интерес приготовления смесей для нитрования из более дешевой 56–58 %-ной азотной кислоты, массово выпускаемой азотной промышленностью. В сочетании с локальным концентрированием серной кислоты это может позволить сократить энергетические затраты.

3. Объект, цель и задачи исследования

Объект исследования — процесс приготовления нитросмеси для нитрования бензола и толуола с использованием неконцентрированной азотной кислоты.

Целью настоящей работы является исследование с помощью методов технологического аудита и математического моделирования возможности и целесообразности использования неконцентрированной азотной кислоты для приготовления нитросмесей для нитрования бензола и толуола с одновременным локальным концентрированием отработанной кислоты.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить такие задачи:

1. Рассчитать состав нитросмеси для нитрования бензола и толуола.
2. Смоделировать тепловой баланс.
3. Сравнить затраты тепла для локальной отгонки, с целью получения рабочей серной кислоты заданной концентрации по сравнению с общезаводским процессом денитрации-концентрирования для получения 92–96 %-ной серной кислоты.

4. Результаты исследования нитросмесей

4.1. Расчет состава нитросмесей.

4.1.1. Нитросмесь для нитрования бензола. Базовую нитросмесь из неконцентрированной азотной кислоты приготовить невозможно, поэтому следует рассматривать приготовление «рабочей» нитросмеси, которая получалась бы при смешении базовой нитросмеси и отработанной кислоты. Будем считать, что отработанная кислота не содержит азотной кислоты. Формально получение рабочей нитросмеси можно рассматривать, как результат смешения 1 кг базовой нитросмеси, содержащей 0,3035 кг HNO_3 , 0,5665 кг H_2SO_4 , 0,13 кг H_2O и α кг отработанной кислоты, которая содержит 0,7232 · α кг H_2SO_4 и 0,2768 · α кг H_2O . В этом случае получаемая рабочая нитросмесь общей массой 1 + α кг будет содержать: HNO_3 : 0,3035 кг, H_2SO_4 : 0,7232 · α + 0,5665 кг; H_2O : 0,2768 · α + 0,13 кг.

Фактически эта нитросмесь готовится смешением раствора азотной кислоты, содержащего p % масс. HNO_3 и $(100 - p)$ % масс. H_2O . На это расходуется в составе раствора азотной кислоты 0,3035 кг HNO_3 и $\frac{0,3035 \cdot (100 - p)}{p}$ кг H_2O , и, по разности, раствор сер-

ной кислоты (рабочий раствор), содержащий 0,7232 · α + 0,5665 кг H_2SO_4 и воду в количестве:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2768 \cdot \alpha + 0,13 - \frac{0,3035 \cdot (100 - p)}{p} \text{ кг.} \quad (2)$$

После нитрования, в результате исчерпания азотной кислоты по уравнению (1) из 0,3035 кг азотной кислоты образуется 0,3035 · 18/63 = 0,0876 кг воды (18 и 63 — соответственно, молекулярные массы воды и азотной кислоты) и образуется отработанная кислота, содержащая H_2SO_4 в количестве 0,7232 · α + 0,5665 и H_2O в количестве:

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{отр})} = 0,2167 + 0,2768 \cdot \alpha \text{ кг.} \quad (3)$$

Суммарная масса отработанной кислоты составляет:

$$M_{\text{отр}} = 0,7832 + \alpha. \quad (4)$$

Прямым расчетом можно показать, что концентрация отработанной кислоты не зависит от α и составляет 72,32 %.

Поскольку $M_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0$, из выражения (2) можно получить нижнюю границу величины α :

$$0,2768 \cdot \alpha + 0,13 - \frac{0,3035 \cdot (100 - p)}{p} \geq 0;$$

$$\alpha \geq \frac{30,35 - 0,4335 p}{0,2768 \cdot p}. \quad (5)$$

Предельные значения, обращающие неравенство (5) в строгие равенства, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Предельные значения α , обращающие неравенство (5)

p , %	56	57	58
$\alpha_{\text{пред}}$	0,4050	0,3695	0,3352

Физический смысл $\alpha_{\text{пред}}$ — количество 100 %-ной серной кислоты, кг, которое нужно добавить к указанному количеству p %-ной азотной кислоты, чтобы получить рабочую нитросмесь.

На практике количество отработанной кислоты определяется модулем M — массой этой кислоты, добавляемой на 1 кг ароматического углеводорода [6]. При нитровании в условиях избытка ароматического углеводорода в этом случае следует говорить о количестве кислоты на 1 кг углеводорода, вступившего в реакцию при 100 %-ном превращении. В этом случае для нитрования бензола величины M и α связаны соотношением:

$$M = \frac{207,6}{78} \cdot \alpha, \tag{6}$$

$$M_{H_2O} = 0,3009 \cdot \alpha + 0,1604 - \frac{0,2807 \cdot (100 - p)}{p}. \tag{7}$$

где 207,6 кг — количество базовой нитросмеси, содержащей 1 кг-моль азотной кислоты; 78 — молярная масса бензола.

Исходя из полученных формул, авторы данной работы рассчитали для серии значений α технологические показатели процесса: модуль по бензолу, относительные количества отработанной кислоты, получаемой при нитровании, идущей на приготовление рабочей нитросмеси, а также, для серии концентраций азотной кислоты, относительное количество воды, которое необходимо отогнать из отработанной кислоты для получения рабочей кислоты и концентрацию этой кислоты. Относительные количества рассчитывали на 1 кг нитробензола, образовавшегося при 100 %-ной конверсии азотной кислоты по уравнению (1). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость от величины α значения модуля (M), количества отработанной кислоты после нитрования ($M_{отр}$, кг на 1 кг $PhNO_2$), количества отогнанной воды ($M_{ог}$, кг на 1 кг $PhNO_2$) и концентрации рабочей серной кислоты (C , %) при разных концентрациях азотной кислоты, идущей на приготовление рабочей нитросмеси

α	M	Отработанная кислота, кг/кг	Концентрация азотной кислоты, %					
			56 %		57 %		58 %	
			Вода, отгон	C , %	Вода, отгон	C , %	Вода, отгон	C , %
0,5	1,331	2,166	0,5488	96,87	0,5327	95,92	0,5172	95,02
1	2,662	3,010		88,45		87,88		87,33
1,5	3,992	3,854		84,33		83,93		83,54
2	5,323	4,698		81,89		81,58		81,27
2,5	6,654	5,541		80,27		80,02		79,77
3	7,985	6,385		79,13		78,91		78,70

Как следует из данных табл. 2, с увеличением концентрации азотной кислоты количество воды, которое следует отогнать из отработанной кислоты, уменьшается. С увеличением α и, соответственно, модуля, а также с увеличением концентрации азотной кислоты происходит уменьшение концентрации рабочей кислоты, из которой готовят рабочую нитросмесь. Так, при величине $\alpha = 0,5$, достаточно близкой к предельному значению, для приготовления рабочей кислоты требуется высококонцентрированная кислота (95–97 %), а при $\alpha = 0,5$ концентрация снижается до 78–89 %, то есть, можно отогнать меньшее количество воды на 1 кг отработанной кислоты.

4.1.2. Нитросмесь для нитрования толуола. Расчеты, описанные выше, были выполнены для нитрования толуола. Ввиду более высокой реакционной способности, для нитрования используется базовая нитросмесь с более высоким содержанием воды: 1 моль (28,07 %) HNO_3 , 1,28 моль (55,89 %) H_2SO_4 , H_2O 2 моль (16,04 %) [2]. Соответственно, отработанная кислота содержит 69,91 % H_2SO_4 . В этом случае рабочая нитросмесь будет содержать 0,2807 кг HNO_3 , $0,5589 + 0,6991 \cdot \alpha$ кг H_2SO_4 , $0,1604 + 0,3009 \cdot \alpha$ кг H_2O . Рабочая серная кислота, получаемая после упарки отработанной кислоты, будет содержать $0,5589 + 0,6991 \cdot \alpha$ кг H_2SO_4 и воду в количестве:

После нитрования, в результате исчерпания азотной кислоты, из 0,2807 кг азотной кислоты образуется $0,2807 \cdot 18/63 = 0,0802$ кг воды и образуется отработанная кислота общей массой $0,7995 + \alpha$ кг, содержащая H_2SO_4 в количестве $0,5589 + 0,6991 \cdot \alpha$ и воду в количестве $0,2406 + 0,3009 \cdot \alpha$. Нижняя граница величины α , получаемая из (7):

$$0,3009 \cdot \alpha + 0,1604 - \frac{0,2807 \cdot (100 - p)}{p} \geq 0;$$

$$\alpha \geq \frac{28,07 - 0,4411 \cdot p}{0,3009 \cdot p}. \tag{8}$$

Предельные значения α приведены в табл. 3.

Таблица 3

Предельные значения α

p , %	56	57	58
$\alpha_{пред}$	0,1999	0,1707	0,1425

Вследствие того, что в системе имеется большее количество воды, $\alpha_{пред}$ значение для толуола существенно ниже, чем для бензола. Для нитрования толуола величина модуля и α связаны соотношением, значения которых приведены в табл. 4:

$$M = \frac{224,44}{92} \cdot \alpha, \tag{9}$$

где 224,44 кг — количество базовой нитросмеси, содержащей 1 кг-моль азотной кислоты; 92 — молярная масса толуола.

Таблица 4

Зависимость от величины α значения модуля (M), количества отработанной кислоты после нитрования ($M_{отр}$, кг на 1 кг смеси моонитротолуолов), количества отогнанной воды ($M_{ог}$, кг на 1 кг смеси моонитротолуолов₂) и концентрации рабочей серной кислоты (C , %) при разных концентрациях азотной кислоты, идущей на приготовление рабочей нитросмеси

α	M	Отработанная кислота, кг/кг	Концентрация азотной кислоты, %					
			56 %		57 %		58 %	
			Вода, отгон	C , %	Вода, отгон	C , %	Вода, отгон	C , %
0,5	1,220	2,129	0,4927	90,96	0,4783	90,16	0,4644	89,41
1	2,440	2,948		83,93		83,44		82,98
1,5	3,659	3,767		80,43		80,07		79,74
2	4,879	4,586		78,32		78,05		77,78
2,5	6,099	5,405		76,92		76,69		76,48
3	7,319	6,225		75,92		75,73		75,54

4.2. Моделирование теплового баланса.

4.2.1. Методы расчетов и моделирования. Уравнение теплового баланса для упарки серной кислоты имеет вид:

$$m_{\text{ок}} \cdot h_{\text{ок}} + Q_n = m_{\text{рк}} \cdot h_{\text{рк}} + m_{\text{пар}} \cdot h_{\text{пар}}, \quad (10)$$

где $m_{\text{ок}}$, $m_{\text{рк}}$, $m_{\text{пар}}$ — массы отработанной кислоты, рабочей кислоты после упарки и испаренного водяного пара, кг; $h_{\text{ок}}$, $h_{\text{рк}}$, $h_{\text{пар}}$ — удельные энтальпии отработанной кислоты, рабочей кислоты после упарки и испаренного водяного пара, КДж/кг; Q_n — количество теплоты, подведенной для нагрева и испарения воды из серной кислоты.

При этом выполняется условие материального баланса: $m_{\text{окл}} = m_{\text{рк}} + m_{\text{кпар}}$.

Расчеты проводили для начальной температуры отработанной кислоты 20 °С. Рабочее давление перегонки в расчетах варьировали в диапазоне 100–600 мм рт. ст. (13,3–80 КПа). Температуру конечного состояния (рабочей кислоты и водяного пара) принимали равной температуре кипения рабочей кислоты в указанном диапазоне давлений.

Для расчетов использовали таблицы зависимости удельной энтальпии серной кислоты и давления паров воды над ней от концентрации и температуры [13, 14]. Табличные значения в диапазоне температур 10–300 °С и концентраций 10–99 % аппроксимировали бикубическими сплайнами. Для расчета температуры кипения растворов серной кислоты численно решали уравнение (11) относительно температуры T и постоянной рабочей концентрации C :

$$SS_3(C, T) - P_{\text{атм}} = 0, \quad (11)$$

где $SS_3(C, T)$ — бикубический сплайн, полученный аппроксимацией табличной зависимости давления водяных паров над растворами серной кислоты в зависимости от концентрации и температуры. Расчеты производили в среде программы прикладной математики Scilab.

Для расчета удельной энтальпии водяного пара использовали справочные данные в диапазоне 100–280 °С [15]. Справочные данные по удельной энтальпии пара при $P = 100$ КПа и t в диапазоне 100–300 °С аппроксимировали квадратичной зависимостью. Зависимостью энтальпии от давления в диапазоне 10–100 кПа, ввиду ее слабости, пренебрегали.

5. Обсуждение результатов исследования нитросмесей

При разработке оптимального варианта процесса отгонки целесообразно сравнить затраты тепла для локальной отгонки с целью получения рабочей серной кислоты заданной концентрации по сравнению с обще-заводским процессом денитрации-концентрирования для получения 92–96 %-ной серной кислоты.

Используя результаты расчета материального баланса, авторы данной работы рассчитали теплоту, которую необходимо подвести к отработанной кислоте для отгонки воды и получения кислоты с рабочей концентрацией. Расчеты проводили на 1 кг образовавшегося

нитросоединения (нитробензола, смеси моонитротолуолов) при 100 %-ной конверсии использованной азотной кислоты, для отгонки в вакууме (остаточное давление 13,3–80,0 КПа). Полученные результаты сравнивали с затратами тепла в процессе получения 92 %-ной серной кислоты из отработанной кислоты при атмосферном давлении (соответственно, 887,2 и 856,7 кДж 1 кг отработанной кислоты для нитробензола и моонитротолуолов). Результаты приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Зависимость подведенной теплоты (Q , Кдж/кг $C_6H_5NO_2$) и разницы подведенной теплоты для получения 92 %-ной и рабочей кислот из отработанной кислоты производства нитробензола (ΔQ , Кдж/кг $C_6H_5NO_2$) и температуры кипения рабочей кислоты (°С) от величины α , концентрации азотной кислоты, идущей на приготовление рабочей нитросмеси и остаточного давления

α	HNO ₃ 56 %			HNO ₃ 57 %			HNO ₃ 58 %		
	Q	ΔQ	$t_{\text{кип}}$	Q	ΔQ	$t_{\text{кип}}$	Q	ΔQ	$t_{\text{кип}}$
$P = 13,3$ КПа									
0,5	2089,4	-167,8	247,4	2042,7	-121,1	236,5	1998,5	-76,9	228,6
1	2282,9	387,5	186,0	2229,8	440,5	183,5	2179,3	491,1	180,3
1,5	2412,6	1006,5	163,8	2362,3	1056,8	161,6	2313,1	1106,0	159,7
2	2556,5	1611,4	151,8	2505,5	1662,3	150,4	2455,9	1711,9	149,0
2,5	2708,0	2208,5	144,8	2660,5	2256,1	143,7	2616,1	2300,5	142,8
3	2879,8	2785,5	140,2	2834,5	2830,8	139,4	2789,4	2875,9	138,6
$P = 26,6$ КПа									
0,5	2113,4	-191,8	269,2	2066,9	-145,2	259,4	2021,5	-99,9	251,2
1	2377,9	292,4	207,8	2341,2	329,2	204,5	2306,5	363,8	201,1
1,5	2572,1	847,0	183,4	2520,7	898,4	181,1	2471,0	948,1	179
2	2744,1	1423,7	170,6	2692,0	1475,9	169,2	2641,5	1526,3	167,7
2,5	2926,0	1990,6	163,4	2878,5	2038,1	162,3	2834,5	2082,1	161,3
3	3134,6	2530,7	158,7	3091,0	2574,3	157,8	3048,3	2617,0	157
$P = 53,3$ КПа									
0,5	2141,7	-220,1	295,3	2093,5	-171,9	284,7	2047,2	-125,6	276,3
1	2403,6	266,8	231,4	2365,8	304,6	227,8	2330,3	340,1	224,3
1,5	2715,0	704,1	205,1	2679,7	739,4	202,7	2645,1	774,0	200,4
2	2956,3	1211,5	191,4	2903,3	1264,5	189,9	2851,7	1316,2	188,4
2,5	3170,9	1745,7	183,4	3124,4	1792,2	182,7	3081,0	1835,6	181,7
3	3422,8	2242,5	179,0	3381,1	2284,2	178,2	3340,8	2324,5	177,3
$P = 80,0$ КПа									
0,5	2159,3	-237,7	311,5	2110,5	-188,9	300,8	2063,4	-141,7	292,1
1	2419,9	250,5	246,4	2381,6	288,8	242,8	2345,5	324,8	239,2
1,5	2730,1	689,0	219,0	2694,2	724,9	216,5	2659,0	760,1	214,0
2	3050,3	1117,5	204,6	3011,3	1156,6	203,0	2973,8	1194,1	201,5
2,5	3329,8	1586,8	196,8	3283,3	1633,3	195,6	3240,4	1676,1	194,6
3	3608,4	2056,9	191,9	3566,7	2098,6	191,0	3526,5	2138,8	190,2

Таблица 6

Зависимость подведенной теплоты (Q , Кдж/кг $C_6H_5NO_2$) и разницы подведенной теплоты для получения 92 %-ной и рабочей кислот из отработанной кислоты производства нитротолуола (ΔQ , Кдж/кг $C_6H_5NO_2$) и температуры кипения рабочей кислоты ($t_{кип}$, °C) от величины α , концентрации азотной кислоты, идущей на приготовление рабочей нитросмеси и остаточного давления

α	HNO ₃ 56 %			HNO ₃ 57 %			HNO ₃ 58 %		
	Q	ΔQ	$t_{кип}$	Q	ΔQ	$t_{кип}$	Q	ΔQ	$t_{кип}$
$P = 13,3$ КПа									
0,5	1923,5	113,3	200,6	1873,9	162,8	196,2	1823,9	212,8	192,1
1	2017,9	802,4	161,7	1971,7	848,7	159,2	1926,7	893,7	156,9
1,5	2139,7	1464,4	145,5	2096,3	1507,8	143,9	2055,8	1548,2	142,7
2	2292,9	2094,8	137,2	2251,5	2136,3	136,2	2212,3	2175,4	135,2
2,5	2454,9	2716,4	131,9	2412,3	2759,0	131,1	2370,9	2800,4	130,3
3	2605,9	3349,1	128,3	2564,9	3390,1	127,6	2525,9	3429,1	126,9
$P = 26,6$ КПа									
0,5	1944,4	92,2	222,1	1907,3	129,3	217,5	1798,2	238,4	176,1
1	2138,8	681,5	181,1	2091,8	728,5	178,4	2138,6	681,7	213,3
1,5	2287,5	1316,4	164,0	2244,2	1359,8	162,5	2204,1	1399,9	161,1
2	2480,5	1907,1	155,5	2440,0	1947,7	154,4	2400,6	1987,0	153,4
2,5	2675,4	2495,8	150,2	2634,1	2537,3	149,4	2594,2	2577,1	148,6
3	2866,9	3088,0	146,6	2826,6	3128,3	145,9	2787,9	3167,0	145,2
$P = 53,3$ КПа									
0,5	1967,7	68,9	245,9	1929,9	106,7	241,4	1894,8	141,9	197,2
1	2260,4	559,9	202,6	2226,7	593,6	199,7	2160,5	659,8	237,2
1,5	2453,9	1150,0	184,5	2410,6	1193,3	182,9	2371,1	1232,8	181,6
2	2692,5	1695,1	175,8	2653,2	1734,4	174,7	2613,8	1773,8	173,7
2,5	2924,3	2246,9	170,4	2884,4	2286,9	169,5	2846,3	2324,9	168,7
3	3162,7	2792,2	166,6	3123,1	2831,9	165,9	3084,4	2870,5	165,3
$P = 80,0$ КПа									
0,5	1982,8	53,8	261,4	1944,7	91,9	257,0	1907,5	129,1	252,5
1	2273,8	546,4	216,4	2240,7	579,6	213,4	2208,3	611,9	210,6
1,5	2561,4	1042,6	197,5	2518,2	1085,8	195,9	2479,1	1124,8	194,4
2	2825,9	1561,7	188,6	2787,2	1600,4	187,6	2748,6	1639,0	186,5
2,5	3086,6	2084,7	183,2	3047,8	2123,5	182,4	3010,9	2160,3	181,6
3	3354,8	2600,1	179,5	3315,3	2639,6	178,7	3276,5	2678,4	178,1

Как следует из приведенных данных, с точки зрения расхода тепла локальный процесс концентрирования отработанной кислоты до необходимой рабочей концентрации оказывается более выгодным, чем централизованное концентрирование до 92–96 %-ной кислоты. На это указывает положительная величина $\Delta Q = Q_{центр} - Q_{раб}$. Исключением является только нитрование бензола при $\alpha = 0,5$, где для приготовления рабочей нитросмеси требуется 96 %-ная серная кислота. С повышением α положительный эффект от локального концентрирования увеличивается. Отметим, что на практике нитрование проводят при $\alpha \geq 2$, то есть, в области положительного эффекта.

Величина положительного эффекта от локальной уменьшается с увеличением остаточного давления в системе (от 13,3 до 80 КПа). Это связано с увеличением температуры кипения и, соответственно, энтальпии

конечного состояния. С точки зрения практики для уменьшения расхода тепла процесс концентрирования целесообразно вести в вакууме. С нашей точки зрения, наиболее подходящим является остаточное давление на уровне 13,3 КПа. При этом температура отгонки не очень высока (для $\alpha \geq 2$ она не более 150 °C), а указанное разрежение может быть создано экономичными водокольцевыми вакуум-насосами высокой производительности.

6. Выводы

1. Разработана компьютерная модель материального и теплового баланса приготовления нитросмеси для нитрования бензола и толуола на основе 56–58 %-ной азотной кислоты с последующим локальным концентрированием отработанной серной кислоты до требуемой концентрации для возврата в цикл.
2. В результате моделирования показано, что использование неконцентрированной азотной кислоты, в сочетании с локальным концентрированием отработанной кислоты с точки зрения энергозатрат оказывается более выгодным, чем традиционное использование дефицитной высококонцентрированной азотной кислоты в сочетании с общезаводским концентрированием отработанных кислот до высокой концентрации.

Литература

1. Грейш, А. А. Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах [Текст] / А. А. Грейш // Российский химический журнал. — 2004. — Т. 48, № 6. — С. 92–104.
2. Збарский, В. Л. Толуол и его нитропроизводные [Текст] / В. Ф. Жилин, В. Д. Збарский. — М.: Эдиториал УРСС, 2000. — 272 с.
3. Жилин, В. Ф. Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола [Текст] / В. Ф. Жилин, В. Д. Збарский // Российский химический журнал. — 2006. — Т. 50, № 3. — С. 104–115.
4. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б. Е. Беркман. — М.: Химия, 1964. — 344 с.
5. Groggins, P. H. Unit Processes in Organic Synthesis [Text] / Philip Herkimer Groggins. — New York: McGraw-Hill, 1958. — 1042 p.
6. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ [Текст] / Е. Ю. Орлова. — Л.: Химия, 1981. — 312 с.
7. Кузнецов, Д. А. Производство серной кислоты [Текст] / Д. А. Кузнецов. — М.: Высшая школа, 1968. — 296 с.
8. Quadros, P. A. Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale [Text] / P. A. Quadros, N. M. C. Oliveira, C. M. S. G. Baptista // Chemical Engineering Journal. — 2005. — Vol. 108, № 1–2. — P. 1–11. doi:10.1016/j.cej.2004.12.022
9. Verner, A. Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene [Electronic resource] / A. Verner et al. // United States Patent. — May 23, 1978. — US 4091042 A. — Available at: \www/URL: <http://www.google.com/patents/US4091042>
10. Rausch, A. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration [Electronic resource] / A. Rausch et al. // United States Patent. — Aug. 24, 2010. — US 7781624 B2. — Available at: \www/URL: <http://www.google.co.in/patents/US7781624>
11. Munnig, J. Process for the continuous preparation of nitrobenzene [Electronic resource] / J. Munnig et al. // United States Patent. — Jan. 22, 2013. — US 8357827 B2. — Available at: \www/URL: <http://www.google.com.ar/patents/US8357827>
12. Rausch, A. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration [Electronic resource] / A. Rausch et al. // United States Patent. — Jul. 23, 2009. — US 20090187051 A1. — Available at: \www/URL: <http://www.google.com/patents/US20090187051>
13. Perry, R. H. Perry's chemical engineers' handbook [Text] / R. H. Perry, D. W. Green. — New York: McGraw-Hill, 1999. — 2582 p.

14. Cox, J. D. Values for Thermodynamics [Text] / J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. — New York: Hemisphere Publishing Corp., 1989. — 271 p.
15. Ривкин, С. Л. Термодинамические свойства воды и водяного пара [Текст]: справочник / С. Л. Ривкин, А. А. Александров. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 80 с.

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ АУДИТ ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ НІТРОСУМІШІ ДЛЯ НІТРУВАННЯ БЕНЗОЛУ І ТОЛУОЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ НЕКОНЦЕНТРОВАНОЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Досліджено за допомогою методів математичного моделювання можливості та доцільності використання неконцентрованої азотної кислоти для приготування нітросумішей для нітрування бензолу і толуолу з одночасним локальним концентруванням відпрацьованої кислоти. Показано, що локальний процес концентрування відпрацьованої кислоти до необхідної робочої концентрації виявляється більш вигідним, ніж централізоване концентрування до 92–96 %-ної кислоти.

Ключові слова: математичне моделювання, бензол, толуол, нітрування, концентрування, нітросуміш, локальний процес, відпрацьована кислота.

Красильникова Анна Александровна, аспірант, Інститут хімічних технологій Восточноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубежное, Україна, e-mail: krasina@list.ru.
Кондратов Сергей Алексеевич, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри вищої математики та комп'ютерної технології, Інститут хімічних технологій Восточноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубежное, Україна, e-mail: kondratovsa@gmail.com.

Красильникова Анна Олександрівна, аспірант, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне, Україна.

Кондратов Сергій Олексійович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри вищої математики та комп'ютерних технологій, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне, Україна.

Krasynikova Anna, Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University, Rubizhne, Ukraine, e-mail: krasina@list.ru.

Kondratov Serhii, Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University, Rubizhne, Ukraine, e-mail: kondratovsa@gmail.com

УДК 66-9

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.38074

Васильєв М. І.

ПИТАННЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ МАСОБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ПРОТІКАННІ РЕАКЦІЙ У СКЛАДНО-РЕАКЦІЙНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

У даній роботі на підставі дослідження теорії процесів тепломасопереносу, відомих моделей міжфазної тепломасопередачі конкретизована гідродинамічна сторона процесів переносу. Це дозволяє обґрунтовано підійти до методів інтенсифікації міжфазного переносу: механічний, пульсаційний, тепловий утворення-захлопування бульбашок, закручування та руху середовища по криволінійних каналах. Показано, що кожен метод може бути реалізований у відповідній конструкції апарату, розробка та дослідження цих конструкцій є перспективним напрямком.

Ключові слова: масообмінні процеси, інтенсифікація, гетерогенна система, міжфазна поверхня, інверсія фаз.

1. Вступ

Переважаюча кількість матеріальних технологій, що реалізуються в хімічній промисловості, відносяться до гетерогенних систем. Навіть такі технології, як рух і нагрівання води чи газу в каналі, ємності, є результатом взаємодії різнорідної пари — поточного середовища і твердого тіла. З технологічної точки зору найбільш значущі багатофазні системи з різними динамічними, термодинамічними, хімічними потенціалами взаємодіючих фаз, що зумовлює міжфазовий обмін масою, імпульсом, енергією, речовиною. Процеси міжфазного переносу перерахованих якостей складають основу всіх матеріальних технологій, вони є невід'язаними процесами (по одному або декільком з перерахованих вище якостей), що протікають в технологічних апаратах або

реакторах. Повною мірою до таких процесів, що протікають в технологічних апаратах, відносяться процеси, які спостерігаються в складно-реакційних гетерогенних системах. Оскільки гідродинамічна обстановка в апараті визначає інтенсивність вказаних процесів, то конкретика саме цих питань є актуальною задачею.

2. Аналіз літературних даних

Особливість складно-реакційних гетерогенних систем полягає в тому, що при русі через технологічний апарат, наприклад гомогенного або дисперсного середовища, за рахунок протікання ряду послідовних чи паралельних хімічних, фізичних перетворень, середовище стає трифазною системою, а в деяких випадках «чотирьохфазною». Останнє, згідно сучасним уявленням фізикохімії