

УДК 66.095.81

doi: 10.20998/2413-4295.2017.23.24

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АДИАБАТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

С. А. КОНДРАТОВ*, А. А. КРАСИЛЬНИКОВА

Кафедра высшей математики и компьютерных технологий Института химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, г. Рубежное, Луганская обл., Украина

* e-mail: kondratovsa@gmail.com

АННОТАЦИЯ Рассмотрены две модели реактора высокотемпературного адиабатического нитрования бензола: «мягкая» модель, основанная на кинетике гетерогенного нитрования в условиях идеального перемешивания, и упрощенная ячеечная модель. Обе модели позволяют грубо оценить границы времени пребывания для достижения высокой степени превращения в реакторе вытеснения в процессе высокотемпературного адиабатического нитрования бензола. Модели могут быть использованы при проектировании опытных установок высокотемпературного адиабатического нитрования. **Ключевые слова:** бензол; высокотемпературное адиабатическое нитрование; реактор идеального вытеснения; математические модели; ячеечная модель.

COMPUTER MODELING OF THE REACTOR FOR HIGH-TEMPERATURE ADIABATIC NITRATION OF BENZENE

S. KONDRA TOV, A. KRASYL'NIKOVA

Department of mathematics and computer technologies Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University, Rubizhne, UKRAINE

ANNOTATION. A "soft" model of the ideal tubular reactor with mixing elements for the process of high-temperature adiabatic nitration of benzene in the mixture of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ has been developed. This model makes it possible to estimate roughly the boundaries of the residence time to achieve a high degree of conversion. The standard model of a tubular piston flow adiabatic reactor in the stationary state was used. The model is based on the kinetic data of heterogeneous nitration under ideal mixing conditions and the parameter that characterizes the delamination. It was shown by modeling that in the range of operating temperatures of nitration of 100-150 ° C and a degree of conversion of 0-100%, the density change does not exceed 3% rel. It is possible to regard the density as constant in the first approximation. The upper and lower limits of the values of this parameter can be chosen empirically. A simplified cell model of high-temperature adiabatic nitration was proposed. The model is based on the next assumption. The emulsion in the cell is stratified after mixing. As a result, the average volume fraction of the emulsion in the mixture becomes less than 1. It has been suggested that this amount of emulsion fully reacts in the cell. Next, mixing and transition to the next cell occurs. A satisfactory correspondence between the results of the model calculation and the literature data was demonstrated. The developed models can be used to design research facilities for high-temperature adiabatic nitration to estimate the length of a tubular reactor

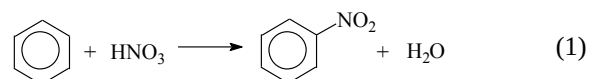
Keywords: benzene; high-temperature adiabatic nitration; ideal tubular reactor; mathematical models; cell model.

Введение

Нитробензол – базовый продукт органического синтеза, основа для получения анилина и продуктов на его основе: полимеров, красителей, добавок к топливам, пестицидов, субстанций лекарственных препаратов, химикатов для полимеров, взрывчатых веществ [1], количество которых, по нашим оценкам, превышает несколько сотен наименований. Главным применением нитробензола и анилина на сегодняшний день является использование в синтезе полиуретанов. Это способствовало росту производства нитробензола от 2,5-3 млн т. в начале 2000-х годов [2] до 10 млн т в 2010-х годах [3].

В настоящее время в промышленности нитробензол получают нитрованием бензола в смеси азотной кислоты, серной кислоты и воды в

двухфазной системе непрерывным способом по реакции (1) [2,4]:



Промышленные процессы нитрования проводятся в двух тепловых режимах – изотермическом и адиабатическом. В изотермическом режиме процесс проводят при 50-70°C в реакторах перемешивания, избыточное тепло реакции нитрования (148 Кдж/моль [5]) снимается внешним теплоносителем (водой) через систему теплообмена [4]. Адиабатический процесс можно организовать при температуре 65-70°C при использовании большого избытка серной кислоты, играющей роль теплового буфера [4]. Наибольший интерес с точки зрения современной промышленной практики представляет высокотемпературное адиабатическое нитрование. В

современной патентной литературе он носит название «адиабатическое нитрование» (adiabatic nitration). Этот процесс используется для получения моонитросоединений ароматического ряда – бензола и его замещенных. Он проводится при высокой температуре (на выходе - до 140-170°C) в реакторах вытеснения [6-17]. Благодаря высокой температуре время пребывания в реакторе сокращается от 30-60 мин в изотермическом способе до 1-4 мин (а иногда до нескольких секунд [16]) в адиабатическом способе. Благодаря этому, удается резко повысить производительность процесса нитрования и создавать схемы большой единичной мощности [3].

Другими преимуществами технологии адиабатического нитрования являются [3]:

- полное расходование азотной кислоты за счет применения избытка ароматического углеводорода;
- снижение в 10-20 раз содержание побочных продуктов динитрования;
- возможность использования теплоты массы после нитрования в технологическом процессе (для нагрева масс, отгонки и т.п.).

Основной проблемой в процессах моонитрования бензола и его замещенных адиабатическим способом является интенсификация массопереноса между фазами. Гетерогенный процесс нитрования протекает на границе раздела фаз. [17,18]. Эмульсия смеси реагентов быстро расслаивается, и без интенсивного перемешивания реакция быстро останавливается, не доходя до конца. В изотермическом нитровании, которое проводят в емкостных реакторах, для интенсификации массообмена между фазами используют высокоскоростные мешалки [4]. В адиабатическом процессе, который проводится в трубчатом реакторе, организация зонального интенсивного массообмена представляет собой проблему. В последние годы запатентованы процессы, основанные на использовании трубчатого реактора с встроенными перемешивающими элементами [16,17], каскада реакторов с обратным перемешиванием [20], а также на использовании мелкодисперсной эмульсии бензола, которую получают с помощью специальных устройств [21].

Еще одной проблемой, связанной с адиабатическим нитрованием, является недостаток исходных данных для проектирования опытных и промышленных реакторов. Как отмечено в [3], в настоящее время в литературе отсутствуют данные по кинетике высокотемпературного нитрования. По нашему мнению, получение таких данных представляется проблематичным из-за экспериментальных трудностей, связанных с предотвращением или учетом расслаивания эмульсии. Поэтому актуальной задачей является разработка математических моделей, которые могли бы служить ориентиром при проектировании опытных установок, с последующим уточнением их параметров после проведения серии предварительных исследований.

Для этих целей можно использовать концепцию мягких вычислений Л. Заде [22]. Руководящим принципом использования этой концепции является терпимость к неточности, неопределенности и частичной истинности для достижения удобства манипулирования, устойчивости и лучшего согласия с реальностью [22]. Ранее [23] мы использовали этот подход для разработки мягкой вероятностной модели изотермического нитрования с учетом неопределенности и неточности имеющихся экспериментальных данных. Поэтому представляет интерес разработка такого рода моделей трубчатого реактора для проведения высокотемпературного адиабатического нитрования.

Цель работы

Разработка моделей процесса высокотемпературного адиабатического нитрования бензола на основе принципов мягких вычислений, компьютерная реализация и проверка качественного соответствия этих моделей имеющимся экспериментальным данным.

Исходные данные и допущения

Для расчетов и моделирования использовали данные [16]:

Нитросмесь: состав: серная кислота: 65 %, азотная кислота 5,2 %, вода: 29,8 %; температура на входе: 99 °C; расход: 570 кг/ч.

Бензол: температура на входе 24°C; расход: 52 кг/ч, мольное соотношение бензол-HNO₃: 1,4

На первом этапе рассмотрели идеализированный случай протекания процесса адиабатического нитрования, когда расслаивание реакционной массы отсутствует. Для описания процесса адиабатического нитрования использовали модель идеального вытеснения, обычно применяемую для трубчатых реакторов. Считали, что в процессе нитрования изменения плотности гетерогенной реакционной массы не происходит. Для обоснования этого допущения рассчитали по методике [24] плотность реакционной массы при приведенном выше составе реакционной массы в зависимости от температуры и степени превращения.

Как следует из данных табл. 1, в диапазоне рабочих температур нитрования 100-150°C и степени превращения 0-100 % изменение плотности не превышает 3 % отн., и ими в первом приближении можно пренебречь. Аналогично принимали, что в ходе процесса не происходит изменения удельной теплоемкости реакционной массы.

Описание модели

В соответствии с [25], модель адиабатического реактора процесса нитрования в стационарном состоянии описывается системой из двух дифференциальных уравнений (2):

Таблица 1 – Результаты расчета плотности (кг/м³) реакционной массы адиабатического нитрования в зависимости от температуры (t, °C) и степени превращения (P, %).

P \ t	0	20	40	60	80	100
90	1464	1471	1478	1484	1488	1491
100	1460	1468	1476	1482	1487	1491
110	1457	1466	1474	1480	1486	1490
120	1454	1463	1471	1478	1484	1489
130	1450	1459	1469	1476	1483	1488
140	1446	1457	1466	1474	1481	1487
150	1442	1453	1463	1472	1480	1486

$$\begin{cases} \frac{dC}{d\tau} = -r; \\ \frac{dT}{d\tau} = \frac{r \cdot q}{\rho \cdot C_p}; \end{cases} \quad (2)$$

где C – концентрация реагента, кмоль/м³;
 τ – время пребывания массы в реакторе, с;
 r – скорость реакции, кмоль/(м³·с);
 q – теплота реакции нитрования, Кдж/кмоль;
 ρ – плотность реакционной массы, кг/м³;
 C_p – ее удельная теплоемкость, Кдж/(кг·град).

Проблему при моделировании составляет расчет скорости. В литературе приведены эмпирические уравнения для скорости гетерогенной реакции нитрования бензола, полученные при изучении стационарных состояний в лабораторных проточных реакторах в условиях интенсивного перемешивания в кинетическом режиме, в частности уравнение (3) [26]:

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

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.

Это уравнение получено для температуры 34–54 °C, что достаточно далеко от рабочего диапазона температур адиабатического нитрования. Это побудило нас исследовать на модели, какими могут отличаться в определении скорости при более высокой температуре. Для этого провели серию компьютерных экспериментов с моделью реакции, описываемой кинетическим уравнением:

$$r = \frac{dx_1}{dt} = \frac{dx_2}{dt} = -\exp\left(13,088 - \frac{3967}{T}\right) \cdot x_1^{1,2} \cdot x_2^{1,3}, \quad (4)$$

где в начальный момент времени $t = 0$ исходные концентрации реагентов: $x_1^0 = 1$ кмоль/м³, $x_2^0 = 1,4$ кмоль/м³.

Уравнение (4) проинтегрировали в разные моменты времени при температурах 293, 303 и 313 К, получили для каждой температуры 10 точек с диапазоном степеней превращения от 10 до 90 %. К каждому значению прибавили нормально распределенное случайное число с математическим ожиданием 0 и среднеквадратическим отклонением 0,03, которое имитирует ошибки измерений и рассчитали значения скорости по (4). Полученную выборку значений скорости обработали методами регрессионного анализа в зависимости от значений x_1 и T , получили нелинейное регрессионное уравнение:

$$r = \exp\left\{10,207 - \frac{3741,79}{T} + \left(2,46517 + \frac{555,94}{T}\right) \cdot \ln x_1\right\} \quad (5)$$

Коэффициент детерминации уравнения (5) равен 0,98, что свидетельствует о хорошей аппроксимации. Далее мы рассчитали «точные» значения скорости при 110 и 150 °C (383 и 423 К) по уравнению (4) и сопоставили их со значениями, рассчитанными по (5). Оказалось, что максимальные различия отношения $r(4)/r(5)$ этих скоростей не превышает 1,5, то есть, не является чрезмерно большим. Исходя из этого, можно в системе (2), вместо скорости r можно использовать величину r/a , где $a > 1$ – поправочный коэффициент, характеризующий максимальное уменьшение расчетной скорости при переходе к более высокому интервалу температур. Целесообразно рассмотреть несколько вариантов значений параметра a , которые могут характеризовать различные возможные варианты отклонений.

Проверка возможности модели

Мы исследовали возможности рассмотренного подхода на примере данных патента [16], в котором описаны результаты экспериментов по проведению адиабатического нитрования бензола в трубчатом реакторе, заполненном керамическими статическими смесительными элементами Noritake static mixer CSM-12-5 и CSM-30-5. Их использование вызывает усиление массообмена, в результате чего сильно сокращается время пребывания массы в системе. На входе в реактор в стационарном режиме температура массы составляет 94 °C. Это хорошо согласуется с расчетными данными. Используя эти данные, мы численно проинтегрировали систему (2) при различных значениях параметра a . Отметим, что тепловой эффект процесса складывается из суммы теплоты нитрования и теплоты физико-химических процессов (за счет разбавления кислотной смеси водой и извлечения азотной кислоты [27]. Расчеты

показали, что для использованного состава кислотной смеси теплота физико-химических процессов составляет не более 3% от теплоты реакции. Поэтому в расчетах вкладом теплоты физико-химических процессов пренебрегли.

Расчеты производили в среде пакета прикладной математики Scilab. На рис. 1 и 2 представлены зависимости степени превращения и температуры в реакторе в зависимости от времени пребывания при значениях параметра a от 1 до 10.

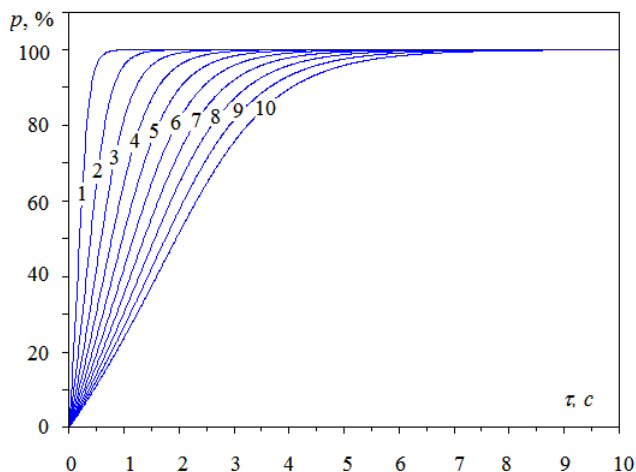


Рис. 1 – Зависимость степени превращения в адиабатическом реакторе нитрования от времени пребывания. Цифры на кривых-значения параметра a

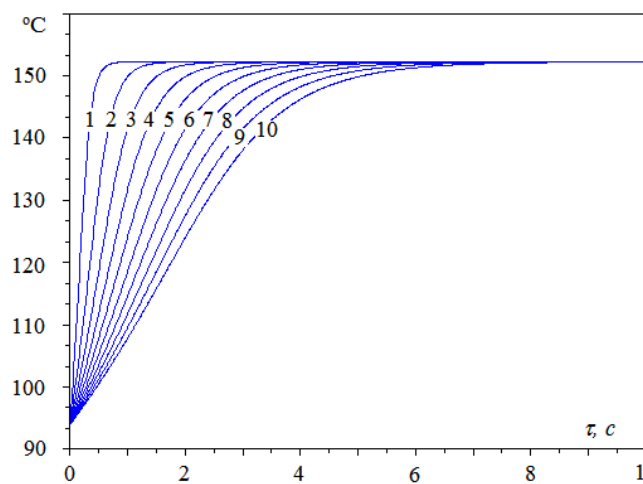


Рис. 2 – Зависимость температуры в адиабатическом реакторе нитрования от времени пребывания. Цифры на кривых-значения параметра a

Как следует из рис. 1 и 2, в идеальном случае, когда масса полностью перемешана и уравнение (4) описывает кинетику при высокой температуре для практически полного протекания реакции достаточно 1 сек. При этом предельная температура достигает 153°C (кривые при $a=1$). В случае возможных отклонений скорости в меньшую сторону можно

ввести шкалу значений a , с которой связать значения лингвистической переменной «степень превращения в реакторе». Можно, например, принять следующую шкалу значений степени превращения: «высокая» - $a \in (1;4)$; «средняя» - $a \in (4;7)$; «низкая» - $a \in (7;10)$.

Опираясь на данные [16], с помощью рис. 1 и 2, мы проверили, может ли рассмотренная модель правдоподобно объяснять экспериментальные данные. Как следует из табл. 2, с помощью рассмотренной модели удастся удовлетворительно объяснить показатели процесса адиабатического нитрования,

Таблица 2 – Экспериментальные [16] и расчетные показатели процесса адиабатического нитрования бензола с использованием смесительных элементов

Смесит. элемент	К-во эл-в	Элемент отбора (τ,с)	Степень превр. %		Т-ра, °C	
			Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.
CMS-12-5, Ø 12 мм	45	24 (2,6)	73	72 ^{*)}	-	-
		45 (4,8)	99,8	99 ^{*)}	148	151
CMS-30-5, Ø 15 мм	40	4 (0,51)	31	30 ^{**)}	-	-
		5 (0,64)	32	32 ^{**)}	-	-
		7 (0,89)	33	34 ^{**)}	-	-
		40 (5,1)	90	99 ^{**)}	140	152

^{*)} $a = 9$

^{**)} $a = 5$

Учитывая, что на практике важен подбор режима, который позволяет гарантированно получать продукт с высоким выходом, рассмотренная модель позволяет оценить (по времени пребывания) минимальную длину трубчатого реактора. Исходя из практического опыта, для гарантирования результата реальную длину следует увеличивать на 50-100 %.

Упрощенная модель адиабатического нитрования

Результаты, приведенные выше, свидетельствуют о высокой скорости высокотемпературного адиабатического нитрования. Однако на практике, из-за недостаточного перемешивания и частичного расслоения массы скорость может существенно замедляться, следствием чего является существенное увеличение времени пребывания для завершения реакции.

Процесс адиабатического нитрования в присутствии смесительных элементов и других устройств, обеспечивающих локальное перемешивание, можно рассмотреть в рамках ячеечной модели. Отдельное перемешивающее устройство и прилегающую к нему область можно рассматривать, как ячейку, в которой сначала происходит перемешивание, а потом – постепенное расслоение. Тогда реальный трубчатый аппарат можно рассматривать, как последовательность соединенных друг с другом ячеек.

Упрощенно процесс взаимодействия можно представить следующей моделью. Эмульсия в ячейке после смешения расслаивается, вследствие чего средняя объемная доля эмульсии в смеси $\alpha < 1$. Будем считать, что это количество эмульсии полностью реагирует в ячейке. Далее происходит смешение и переход в следующую ячейку.

Эта модель легко программируется на компьютере. Вначале задавали вектор M_0 , компоненты которого равны мольным расходам исходных и конечных продуктов, (по порядку $M_0(1)$ – расход азотной кислоты, $M_0(2)$ – серной кислоты, $M_0(3)$ – воды, $M_0(4)$ – бензола, $M_0(5)$ – нитробензола. Также задавали α – среднюю объемную долю эмульсии в смеси, которую считали одинаковой для всех ячеек. Тогда в ячейке прореагирует $\alpha \cdot M_0(4)$ моль бензола и такое же количество молей азотной кислоты. Соответственно, общие количества молей этих компонентов уменьшаются на величину $\alpha \cdot M_0(4)$, а воды и нитробензола – увеличиваются на то же значение. Количество молей серной кислоты не изменяется. Общий объем также остается постоянным.

Изменение энтальпии (Кдж/с) в i -той ячейке обусловлено изменением количества молей продукта реакции:

$$\Delta H_i = \alpha \cdot [M_0(4)]_{i-1} \cdot q. \quad (6)$$

Температуры в i -той ячейке:

$$T_i = T_{i-1} + \frac{\Delta H_i}{m \cdot C_p}, \quad (7)$$

где m – суммарный расход веществ в ячейке, кг/с

Далее переходим последовательно к остальным ячейкам, рассчитывая количество молей каждого компонента (точнее, мольный расход за время пребывания в ячейке). Процесс заканчивается после расчета в последней ячейке. Если содержание азотной кислоты в какой-либо ячейке становится отрицательным – то содержание компонента принимается равным нулю, и в последующих ячейках эти количества не меняются.

Продемонстрируем эту модель на примере из табл. 2. Для $n=45$ при $\alpha=0,03$ получаем после 24 ячейки степень превращения 73,9 %, а после 45 ячейки – 100 % и температуру 153°C. Для $n = 40$ получаем при $\alpha=0,023$: после 4 ячейки: 13 %, после 5 ячейки – 26 %, после 7 ячейки – 35 %, после 40 ячейки – 90,7 % и 147 °C, то есть, вполне удовлетворительное соответствие.

Выводы

1. Разработана «мягкая» модель, позволяющие грубо оценить границы времени пребывания для достижения высокой степени превращения в реакторе вытеснения в процессе высокотемпературного адиабатического нитрования бензола.

2. В основу модели положены данные о кинетике гетерогенного нитрования в условиях идеального перемешивания и параметр, характеризующий расслаивание, границы которого подбираются эмпирически

3. Предложена упрощенная ячеечная модель высокотемпературного адиабатического нитрования, основанная на предположении смешения и расслаивания в каждой ячейке и полного превращения не расслоившейся эмульсии.

4. Показано удовлетворительное соответствие результатов расчета по модели с литературными данными.

5. Разработанные модели могут быть использованы при проектировании опытных установок высокотемпературного адиабатического нитрования.

Список литературы

1. Горелик, М. В. Химия и технология ароматических соединений / М. В. Горелик, Л. С. Эфрос // М.: Химия. – 1992. – 640 с.
2. Жилин, В. Ф. Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола // В. Ф. Жилин, В. Л. Збарский // *Росс. хим журнал.* – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 104-115.
3. Guenkel, A. The adiabatic mononitrobenzene process from the bench scale in 1974 to a total world capacity approaching 10 million MTPY in 2012 / A. Guenkel / *Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry* / ACS Symposium Series. – 2013. – Vol. 1155. – P 1-11.
4. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов / Б. Е. Беркман // М.: Химия. – 1964. – 344 с.
6. Красильникова, А. А. Моделирование непрерывного адиабатического нитрования бензола / А. А. Красильникова, С. А. Кондратов // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2013. – Т. 6. – №. 6 (66). – С. 15-19.
7. Pat. 5714647, USA, IPC6 C07C 201/00 / Process for the adiabatic preparation of mononitrohalogenobenzenes / Inventors: Blank; Heinz Ulrich (Odenthal-Globusch, DE), Judat; Helmut (Langenfeld, DE), Konig; Bernd-Michael (Bergisch Gladbach, DE) / Assignee: Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE) / Appl. No.: 08/785577. – Filed 21.01.1997/ Publication 03.02.1998.
8. Pat. 8357827, USA. IPC⁶ C07C 201/08. Process for the continuous preparation of nitrobenzene / Inventors: Munnig; Jurgen (Kaarst, DE), Pennemann; Bernd (Bergisch Gladbach, DE), Rausch; Andreas Karl (Neuss, DE) / Assignee: Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, DE) / Appl. No.: 13/019350. Filed: 02.02. 2011 / Publication 22.01.2013.
9. Pat. 7781624, USA. IPC⁶ C07C 201/08. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration / Inventors: Rausch; Andreas (Neuss, DE), Knauf; Thomas (Dormagen, DE), Bolton; Jeffrey (Moundsville, WV), Racoos; Alexandre (Krefeld, DE) / Assignee: Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, DE) / Appl. No.: 12/315,907 Filed: 08.12.2008 / Publication 24.08.2012.
10. Pat. 8907144, USA. IPC6 C07C 205/00. Process for adiabatic production of mononitrotoluene / Inventors: Gattrell; Michael (Vancouver, CA) / Assignee: NORAM

- International Limited (Dublin, IE)* / Appl. No.: 13/427688 Filed: 22.03.2012 / Publication 09.12.2014.
11. Pat. 4021498, USA, IPC⁶ C07C 205/06. Adiabatic process for nitration of nitratable aromatic compounds / Inventors: **Alexanderson; Verner (Plainfield, NJ), Trecek; James Bryant (Bridgewater, NJ), Vanderwaart; Cornelius Marsden (Basking Ridge, NJ)** / Assignee: *American Cyanamid Company (Stamford, CT)* / Appl. No.: 05/639019 Filed: 09.12.1975 / Publication 03.05.1977.
 12. Pat. 409104, USA, IPC⁶ C07C 205/06. Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene / Inventors: **Alexanderson; Verner (Plainfield, NJ), Trecek; James Bryan (Bridgewater, NJ), Vanderwaart; Cornelius Marsden (Basking Ridge, NJ)** / Assignee: *American Cyanamid Company (Stamford, CT)* / Appl. No.: 05/826208 Filed: 19.08.1977 / Publication 23.05.1978.
 13. Pat. 4772757, USA, IPC⁶ C07C 205/00. Process for the production of nitrobenzene / Inventors: **Lailach; Gunter (Krefeld, DE), Gerken; Rudolf (Krefeld, DE), Schultz; Karl-Heinz (Krefeld, DE), Hornung; Rudolf (Krefeld, DE), Bockmann; Walter (Krefeld, DE), Larbig; Wolfgang (Krefeld, DE), Dietz; Wolfgang (Krefeld, DE)** / Assignee: *Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE)* / Appl. No.: 06/921641 Filed: 21.10.1986 / Publication 20.09.1988.
 14. Pat. 6586645, USA, IPC⁷ C07C 201/08. Continuous adiabatic process for preparing nitrochlorobenzene / Inventors: **Demuth; Ralf (Hilden, DE), Konig; Bernd-Michael (Bergisch Gladbach, DE), Linn; Thomas (Grevenbroich, DE), Raatz; Hans-Joachim (Leverkusen, DE), Weber; Hans-Martin (Leverkusen, DE), Zirngiebl; Eberhard (Koln, DE), Leiberich; Ricarda (Langen, DE)** / Assignee: *Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE)* / Appl. No.: 10/078655 Filed: 19.02.2002 / Publication 01.07.2003.
 15. Pat. 8692035, USA, IPC⁷ C07C 201/08 Adiabatic process for making mononitrobenzene / Inventors: **Berretta; Sergio (Vancouver, CA)** / Assignee: *Noram International Limited (IE)* / Appl. No.: 13/128,595 Filed: 10.11.2008 / Publication 08.04.2014.
 16. Pat. 5763687, USA, IPC⁶ B01J 19/24; C07C 201/00; C07C 205/06; C07C 201/08 Preparation process for aromatic mononitro compounds / Inventors: **Morisaki; Jyoji (Arao, JP), Iijima; Masaaki (Ohmuta, JP), Oogaki; Kouki (Fukuoka-ken, JP), Matsuno; Hiroaki (Tamana, JP), Yamaguchi; Takashi (Ohmuta, JP), Miyata; Katsuharu (Sakai, JP)** / Assignee: *Mitsui Chemicals, Inc. (Chiyoda-ku, JP)* / Appl. No: 08/763146 Filed: 10.12.1996 / Publication 09.06.1998.
 17. Pat. 6506949, USA, IPC⁶ B01J 19/24; B01J 19/00; B01J 14/00; B01F 5/06; C07C 201/00; C07C 205/00; C07C 201/08; C07C 205/06; B01F 13/00; B01F Process for ring nitrating aromatic compounds in a tubular reactor having static mixing elements separated by coalescing zones / Inventors: **Gillis; Paul A. (Lake Jackson, TX), Braun; Helge (Lake Jackson, TX), Schmidt; Joerg (Halle/Saale, DE), Verwijs; Jan Willem (Hoek, NL), Velten; Harald (Bahia, BR), Platkowski; Kristina (Boehltz-Ehrenberg, DE)** / Assignee: *Dow Global Technologies, Inc. (Midland, MI)* / Appl. No.: 09/797,256 Filed: 01.03.2001 / Publication 14.01.2003.
 18. **Zaldivar, J. M.**, Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime / **J. M. Zaldivar, E. Molga, M. A. Alós, H. Hernández, K. R. Westerterp** // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 1995. – V. 34, № 6. – P. 543-559.
 19. **Zaldivar, J. M.** Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime / **J. M. Zaldivar, E. Molga, M. A. Alós, H. Hernández, K. R. Westerterp** // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 1996. – V. 35. – № 2. – P. 91-105.
 20. Pat. 5763697, USA, IPC⁶ B01J 14/00; B01J 19/2415; B01J 19/244; C07C 201/08; C07C 201/08; C07C 205/06 Process for the nitration of aromatic compounds / Inventors: **Hermann; Heinrich (Koln, DE), Gebauer; Jürgen (Troisdorf, DE)** / Assignee: *Josef Meissner GmbH & Co. (Koln, DE)* / Appl. No. 08/648,890: Filed: 16.05.1996 / Publication 09.06.1998.
 21. Pat. 4973770, USA, IPC⁶ B01J 19/26; B01J 14/00; C07C 205/00; C07C 205/06 Manufacture of organic nitro compounds / Inventors: **Evans; Colin M. (Willowdale, CA)** / Assignee: *C-I-L, Inc. (Ontario, CA)* / Appl. No.: 07/284700 Filed: 15.12.1988 / Publication 27.11.1990.
 22. **Zadeh, L. A.**, Fuzzy logic, neural networks, and soft computing / **L. A. Zadeh** // *Communications of the ACM*. – 1994. – V. 37, № 3. – P. 77-84.
 23. **Кондратов, С. А.** Учет неопределенности значений входных переменных при моделировании процесса нитрования бензола в реакторе непрерывного действия / **С. А. Кондратов, М. Д. Аль Хамадани** // *Технологический аудит и резервы производства*. – 2015. – Т. 1. – № 4 (21). – С. 20 – 25.
 24. **Кондратов, С. А.** Моделирование непрерывного нитрования бензола в реакторе с переменным временем пребывания / **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.
 25. **Июффе, И. И.** Инженерная химия гетерогенного катализа / **И. И. Юффе, Л. М. Письмен** // Л.: Химия. – 1972. – С. 284.
 26. **Biggs, R. D.** Rate of nitration of benzene with mixed acid / **R. D. Biggs, R. R. White** // *AIChE Journal*. – 1956. – v. 2. – № 1. – P. 26-33.
 27. **Плановский, А. Н.** Специальная аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей / **А. Н. Плановский** // М.-Л.: ГНТИХЛ. – 1940. – 616 с.

Bibliography (transliterated)

1. **Gorelik, M. V.** Chemistry and technology of aromatic compounds, M.: Chemistry, 1992, 640 p.
2. **Zhilin, V. F., Zbarsky, V. L.** Synthesis and technology of nitroderivatives of benzene and toluene. *Russ. Chemical journal*, 2006, **50**, No. 3, 104-115.
3. **Guenkel, A.** The adiabatic mononitrobenzene process from the bench scale in 1974 to a total world capacity approaching 10 million MTPY in 2012. *Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry. ACS Symposium Series*, 2013, **1155**, 1-11.
4. **Berkman, B. E.** Industrial synthesis of aromatic nitro compounds and amines. M.: Chemistry, 1964, 344 p.
6. **Krasylnikova, A. A., Kondratov, S. A.** Simulation of continuous adiabatic nitration of benzene. *East-European Journal of Advanced Technologies*, 2013, **6**, 6 (66), 15-19.
7. Pat. 5714647, USA, IPC⁶ C07C 201/00 / Process for the adiabatic preparation of mononitrohalogenobenzenes / Inventors: **Blank; Heinz Ulrich (Odenthal-Globusch, DE), Judat; Helmut (Langenfeld, DE), Konig; Bernd-Michael (Bergisch Gladbach, DE)** / Assignee: *Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE)* / Appl. No.: 08/785577. – Filed 21.01.1997.

8. Pat. 8357827, USA, IPC⁶ C07C 201/08. Process for the continuous preparation of nitrobenzene / Inventors: **Munnig; Jurgen (Kaarst, DE), Pennemann; Bernd (Bergisch Gladbach, DE), Rausch; Andreas Karl (Neuss, DE)** / Assignee: *Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, DE)* / Appl. No.: 13/019350. Filed: 02.02.2011.
9. Pat. 7781624, USA, IPC⁶ C07C 201/08. Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration / Inventors: **Rausch; Andreas (Neuss, DE), Knauf; Thomas (Dormagen, DE), Bolton; Jeffrey (Moundsville, WV), Racoos; Alexandre (Krefeld, DE)** / Assignee: *Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, DE)* / Appl. No.: 12/315,907 Filed: 08.12.2008.
10. Pat. 8907144, USA, IPC⁶ C07C 205/00. Process for adiabatic production of mononitrotoluene / Inventors: **Gattrell; Michael (Vancouver, CA)** / Assignee: *NORAM International Limited (Dublin, IE)* / Appl. No.: 13/427688 Filed: 22.03.2012.
11. Pat. 4021498, USA, IPC⁶ C07C 205/06. Adiabatic process for nitration of nitratable aromatic compounds / Inventors: **Alexanderson; Verner (Plainfield, NJ), Trecek; James Bryant (Bridgewater, NJ), Vanderwaart; Cornelius Marsden (Basking Ridge, NJ)** / Assignee: *American Cyanamid Company (Stamford, CT)* / Appl. No.: 05/639019 Filed: 09.12.1975.
12. Pat. 409104, USA, IPC⁶ C07C 205/06. Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene / Inventors: **Alexanderson; Verner (Plainfield, NJ), Trecek; James Bryan (Bridgewater, NJ), Vanderwaart; Cornelius Marsden (Basking Ridge, NJ)** / Assignee: *American Cyanamid Company (Stamford, CT)* / Appl. No.: 05/826208 Filed: 19.08.1977.
13. Pat. 4772757, USA, IPC⁶ C07C 205/00. Process for the production of nitrobenzene / Inventors: **Lailach; Gunter (Krefeld, DE), Gerken; Rudolf (Krefeld, DE), Schultz; Karl-Heinz (Krefeld, DE), Hornung; Rudolf (Krefeld, DE), Bockmann; Walter (Krefeld, DE), Larbig; Wolfgang (Krefeld, DE), Dietz; Wolfgang (Krefeld, DE)** / Assignee: *Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE)* / Appl. No.: 06/921641 Filed: 21.10.1986.
14. Pat. 6586645, USA, IPC⁷ C07C 201/08. Continuous adiabatic process for preparing nitrochlorobenzene / Inventors: **Demuth; Ralf (Hilden, DE), Konig; Bernd-Michael (Bergisch Gladbach, DE), Linn; Thomas (Grevenbroich, DE), Raatz; Hans-Joachim (Leverkusen, DE), Weber; Hans-Martin (Leverkusen, DE), Zirngiebl; Eberhard (Koln, DE), Leiberich; Ricarda (Langen, DE)** / Assignee: *Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE)* / Appl. No.: 10/078655 Filed: 19.02.2002.
15. Pat. 8692035, USA, IPC⁷ C07C 201/08 Adiabatic process for making mononitrobenzene / Inventors: **Berretta; Sergio (Vancouver, CA)** / Assignee: *Noram International Limited (IE)* / Appl. No.: 13/128,595 Filed: 10.11.2008.
16. Pat. 5763687, USA, IPC⁶ B01J 19/24; C07C 201/00; C07C 205/06; C07C 201/08 Preparation process for aromatic mononitro compounds / Inventors: **Morisaki; Jyoji (Arao, JP), Iijima; Masaaki (Ohmuta, JP), Oogaki; Kouki (Fukuoka-ken, JP), Matsuno; Hiroaki (Tamana, JP), Yamaguchi; Takashi (Ohmuta, JP), Miyata; Katsuharu (Sakai, JP)** / Assignee: *Mitsui Chemicals, Inc. (Chiyoda-ku, JP)* / Appl. No: 08/763146 Filed: 10.12.1996.
17. Pat. 6506949, USA, IPC⁶ B01J 19/24; B01J 19/00; B01J 14/00; B01F 5/06; C07C 201/00; C07C 205/00; C07C 201/08; C07C 205/06; B01F 13/00; B01F Process for ring nitrating aromatic compounds in a tubular reactor having static mixing elements separated by coalescing zones / Inventors: **Gillis; Paul A. (Lake Jackson, TX), Braun; Helge (Lake Jackson, TX), Schmidt; Joerg (Halle/Saale, DE), Verwijs; Jan Willem (Hoek, NL), Velten; Harald (Bahia, BR), Platkowski; Kristina (Boehrlich-Ehrenberg, DE)** / Assignee: *Dow Global Technologies, Inc. (Midland, MI)* / Appl. No.: 09/797,256 Filed: 01.03.2001.
18. **Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H., Westerterp, K. R.** Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1995, **34**, 6, 543-559.
19. **Zaldivar, J. M., Molga, E., Alós, M. A., Hernández, H., Westerterp, K. R.** Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1996, **35**, 2, 91-105.
20. Pat. 5763697, USA, IPC⁶ B01J 14/00; B01J 19/2415; B01J 19/244; C07C 201/08; C07C 201/08; C07C 205/06 Process for the nitration of aromatic compounds / Inventors: **Hermann; Heinrich (Koln, DE), Gebauer; Jurgen (Troisdorf, DE)** / Assignee: *Josef Meissner GmbH & Co. (Koln, DE)* / Appl. No. 08/648,890: Filed: 16.05.1996.
21. Pat. 4973770, USA, IPC⁶ B01J 19/26; B01J 14/00; C07C 205/00; C07C 205/06 Manufacture of organic nitro compounds / Inventors: **Evans; Colin M. (Willowdale, CA)** / Assignee: *C-I-L, Inc. (Ontario, CA)* / Appl. No.: 07/284700 Filed: 15.12.1988.
22. **Zadeh, L. A.** Fuzzy logic, neural networks, and soft computing. *Communications of the ACM*, 1994, V. **37**, № 3, P. 77-84.
23. **Kondratov, S. A., Al Khamadani, M. D.** Accounting for the uncertainty of the values of input variables in modeling the process of nitrating benzene in a continuous reactor. *Technological Audit and Production Reserves*, 2015, **1**, No. 4 (21), 20 - 25.
24. **Kondratov, S. A., Al Khamadani, M. D., Savyak, R. P.** Modeling of continuous nitration of benzene in a reactor with variable residence time. *Herald of the East Ukrainian National University of the name of V. Dal*, 2011, **10** (164), 2, 132-141.
25. **Ioffe, I. I., Pis'men, L. M.** Engineering Chemistry of Heterogeneous Catalysis. Chemistry, 1972, 284.
26. **Biggs, R. D., White, R. R.** Rate of nitration of benzene with mixed acid. *AIChE Journal*, 1956, **2**, №1, 26-33.
27. **Planovsky, A. N.** Special equipment for the industry of organic intermediates and dyes. M.-L.: GNTIHL, 1940, 616 p.

Сведения об авторах (About authors)

Кондратов Сергей Алексеевич – доктор химических наук, профессор, Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля, профессор кафедры высшей математики и компьютерной технологии; г. Рубежное, Украина; e-mail: kondratovsa@gmail.com.

Serhii Kondratov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University, Professor of the department of mathematics and computer technologies; Rubizhne, Ukraine; e-mail: kondratovsa@gmail.com.

Красильникова Анна Александровна – аспірант, Інститут хімічних технологій Восточноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, аспірант кафедри вищої математики та комп'ютерної технології; г. Рубежное, Україна; e-mail: krasina83@gmail.com.

Anna Krasyl'nikova – Postgraduate, Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University, postgraduate of the department of mathematics and computer technologies; Rubizhne, Ukraine; e-mail: krasina83@gmail.com.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Кондратов, С. А. Компьютерное моделирование реактора для высокотемпературного адиабатического нитрования бензола / **С. А. Кондратов, А. А. Красильникова** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 23 (1245). – С. 150-157. – doi:10.20998/2413-4295.2017.23.24.

Please cite this article as:

Kondratov, S., Krasyl'nikova, A. Computer simulation of a reactor for high-temperature adiabatic nitration of benzene. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **23** (1245), 150–157, doi:10.20998/2413-4295.2017.23.24.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Кондратов, С. О. Комп'ютерне моделювання реактору для високотемпературного адіабатичного нітрування бензену / **С.О.Кондратов, А. О. Красильнікова** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 23 (1245). – С. 150-157. – doi:10.20998/2413-4295.2017.23.24.

АНОТАЦІЯ Розглянуто дві моделі реактору високотемпературного адіабатичного нітрування бензену: «м'яка» модель, заснована на кінетиці гетерогенного нітрування в умовах ідеального перемішування, і спрощена комірчаста модель. Обидві моделі дозволяють грубо оцінити межі часу перебування для досягнення високого ступеня перетворення в реакторі витіснення в процесі високотемпературного адіабатичного нітрування бензену. Моделі можуть бути використані при проектуванні дослідних установок високотемпературного адіабатичного нітрування

Ключові слова: бензен; високотемпературне адіабатичне нітрування; реактор ідеального витіснення; математичні моделі; комірчаста модель.

Поступила (received) 31.05.2017