

Взрывобезопасный каталитический синтез гидросиламинсульфата

А. В. Артемов^{*,1}, М. В. Дюбанов^{**}, С. В. Ардамаков^{***}

** Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, Россия*

*** Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии
и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия*

**** ООО «Волгатехноол», Тольятти, Россия*

Аннотация

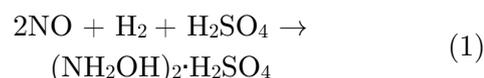
Проанализированы условия синтеза гидросиламина при взаимодействии H_2 и NO в водном растворе серной кислоты в присутствии катализатора «платина на электрографите» в каскаде трехфазных реакторов смешения. Исследованы факторы, обеспечивающие взрывобезопасность протекания процесса: давление, соотношение $H_2 : NO$ и содержание N_2O в газообразных продуктах синтеза. Описана конструкция реакторов, обеспечивающая взрывобезопасность процесса. Предложен алгоритм управления этим процессом. Приведены данные о составе газовой фазы на входе в реакторы синтеза гидросиламинсульфата (ГАС), состав газообразных продуктов синтеза ГАС, условия и результаты синтеза ГАС в промышленных условиях. Предлагаемые решения по управлению каталитическим синтезом гидросиламинсульфата позволяют значительно упростить управление за счет создания простого и понятного алгоритма и, одновременно с поддержанием взрывобезопасной концентрации NO в синтез-газе, анализировать содержание N_2O в газообразных продуктах синтеза, оценивать стабильность работы реакторного блока, необходимость замены катализатора и необходимость останова реакторного блока. Дополнительный ввод необходимого количества оксида азота (II) непосредственно в реакторы каскада без контакта с синтез-газом и водородом повышает взрывобезопасность процесса.

Ключевые слова

каталитический синтез гидросиламинсульфата, взрывобезопасность процесса, алгоритм управления процессом, конструкция реакторов

Введение

Гидросиламинсульфат (ГАС) — $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$, один из основных реагентов в производстве капролактама. Синтез ГАС основан на каталитическом восстановлении NO водородом в серной кислоте:



В промышленности процесс обычно проводят при температуре $35-45^\circ C$, избыточном давлении $0.45-0.60$ атм. и объемном соотношении $H_2 : NO$, равном $(1.7-1.8) : 1$. В качестве катализатора

¹ Для переписки:

Email: arsenyart@icloud.ru

используют платину, нанесенную на мелкодисперсный графит («платина на электрографите»). Процесс проводят в каскаде трехфазных реакторов смешения (обычно 4–6 реакторов в каскаде). Синтез-газ ($\text{NO} + \text{H}_2$) получают смешиванием NO и H_2 в смесителе при указанных соотношениях и давлении и направляют в реакторы каскада [1]. Водный 18–25% раствор серной кислоты и суспензию катализатора в этом растворе вводят в каждый реактор каскада таким образом, чтобы стабилизировать концентрацию катализатора в каждом реакторе на уровне 30–50 г/л [2]. Такая организация процесса позволяет получать ГАС с максимальным содержанием 275 г/л в конечном продукте.

В соответствии с основной реакцией получения ГАС (1) увеличение выхода ГАС возможно при увеличении давления в системе и увеличении концентрации серной кислоты. Однако, увеличение давления на стадии приготовления синтез-газа ($\text{NO} + \text{H}_2$) может привести к взрывоопасному режиму ведения процесса, как это показано на рисунке 1. Область технологических параметров (H , S , P), обеспечивающая взрывобезопасное протекание процесса, на рисунке 1 обозначена как А. Для безопасного ведения процесса получения ГАС в области избыточного давления 0.7–3.0 атм. необходимо изменить состав синтез-газа и увеличить в нем содержание водорода до $\text{H}=0.73$ ($\text{S}=2.70$). Эта область технологических параметров обозначена на рисунке 1 как Б. Такой состав синтез-газа неприемлем из-за низкого содержания в нем NO , что неизбежно приведет к снижению выхода ГАС. Для устранения отрицательного влияния низкого содержания NO в синтез-газе при проведении процесса в области избыточного давления 0.7–3.0 атм. необходимо:

1. дополнительно вводить NO в каждый реактор каскада в таком количестве,

чтобы в реакторах это соотношение достигало оптимальной величины $(1.7\text{--}1.8) : 1$, как это предусмотрено технологическим регламентом получения ГАС;

2. увеличить концентрацию серной кислоты до 26–45% на всех этапах технологического цикла производства;

3. при проведении процесса в области избыточного давления 0.7–3.0 атм. необходимо контролировать содержание водорода в синтез-газе, чтобы предотвратить взрывоопасную ситуацию на стадиях получения синтез-газа в смесителе и подачи синтез-газа в реакторы каскада.

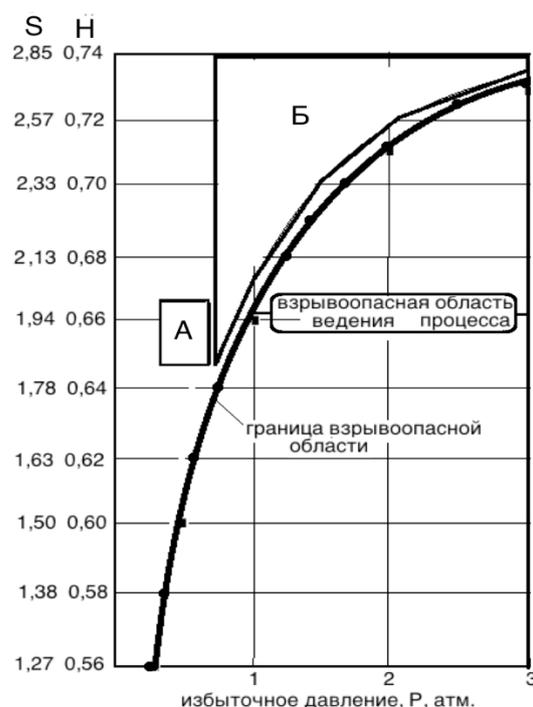


Рисунок 1 — Граница взрывоопасной области ведения процесса получения ГАС. S — объемное отношение $\text{H}_2 : \text{NO}$ в синтез-газе; H — объемная доля водорода в синтез-газе. Область А — безопасная область ведения процесса, реализуемая в настоящее время. Область Б — безопасная область ведения процесса при избыточном давлении 0.7–3.0 атм.

Зависимость $\text{H} = \varphi(\text{P})$, приведенная на рисунке 1 и показывающая границу взрывоопасной области в интервале значений $\text{P} = 0.25\text{--}3.0$ атм., может быть с

высокой точностью преобразована к линейному виду

$$H = 0.66 + 0.074 \cdot \ln P,$$

а условием взрывобезопасного ведения процесса является соотношение

$$H \geq 0.66 + 0.074 \cdot \ln P.$$

Решения по управлению каталитическим синтезом ГАС

При избыточном давлении 0.7–3.0 атм. и при концентрации серной кислоты 26–45 % масс. синтез ГАС осуществляют в соответствии с принципиальной схемой, приведенной на рисунке 2. Процесс проводят следующим образом. Смесь оксида азота (II) и водорода через распределительное устройство подают в каждый из реакторов каскада (1–6). Реакционная смесь самотеком перетекает из одного реактора каскада в другой. Процесс проводят при избыточном давлении 0.7–3.0 атм. в присутствии катализатора «платина на электрографите». Соотношение смеси оксида азота (II) и водорода, подаваемых в нижнюю часть каждого из реакторов каскада, регулируют таким образом, чтобы для объемной доли водорода (H) в синтез-газе выполнялось условие

$$H \geq 0,66 + 0,074 \cdot \ln P.$$

Осуществляют регулируемую (см. поз. 8, 10, 11, 12, 13, 14 на рисунке 2) подачу

водного раствора 26–45 % серной кислоты в каждый из реакторов каскада. Осуществляют регулируемую (см. поз. 7, 15, 16, 17, 18, 19 на рисунке 2) подачу суспензии катализатора в водном растворе 26–45 % кислоты в каждый из реакторов каскада. Осуществляют дополнительную регулируемую (см. поз. 20, 21, 22, 23, 24, 25 на рисунке 2) подачу оксида азота (II) в каждый из реакторов каскада для получения объемного соотношения водорода и оксида азота (II), равного (1.7–1.8) : 1.

Дополнительные подачи осуществляют таким образом, чтобы концентрация катализатора в каждом реакторе каскада была 30–50 г/л. Синтез ГАС проводят при интенсивном перемешивании жалюзийной мешалкой. Верхняя зона реактора снабжена жалюзийным пеногасителем для ликвидации образования пено-газового слоя. Отходящие (хвостовые) газы стадии синтеза ГАС направляют на сжигание.

Предложенные взрывобезопасные условия синтеза ГАС были реализованы на промышленной установке [3], значительно расширяют область возможных значений технологических параметров процесса (сравнить области А и Б на рисунке 1) и позволяют увеличить выход ГАС на 12–25% (таблица 1).

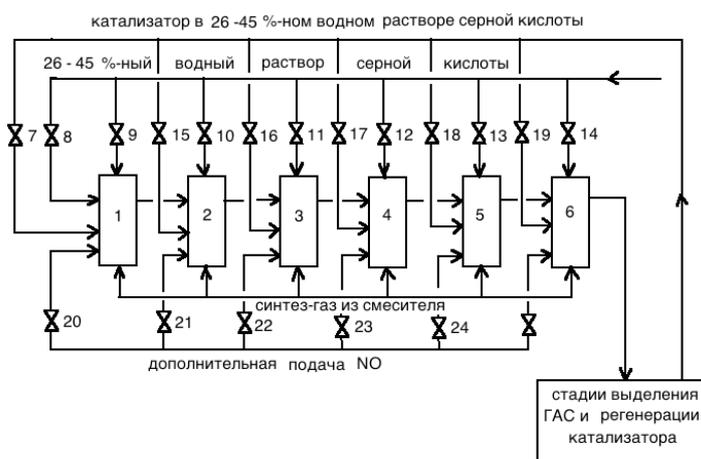


Рисунок 2 — Принципиальная технологическая схема получения ГАС.

Таблица 1 — Условия и результаты синтеза ГАС в промышленных условиях

Температура, °С	Избыточное давление, атм	Концентрация Катализатора в реакторах каскада, г/л	Мольное отношение $H_2 : NO$ (S)	Концентрация H_2SO_4 , % масс.	Концентрация H_2SO_4 в суспензии катализатора. % масс.	Объемная доля H_2 в синтез-газе (H)	0.66 + 0,071 4-inP	Выход ГАС, кг/ч
36	3.0	32	1.75:1	26	26	0.740	0.738	3856
37	2.9	41	1.70:1	43	43	0.736	0.736	3962
41	0.7	38	1.80:1	30	30	0.640	0.635	4011
42	2.8	43	1.72:1	38	38	0.735	0.734	3585
38	2.6	33	1.75:1	29	29	0.730	0.728	3619
39	3.0	42	1.72:1	45	45	0.735	0.738	3781
40	0.9	30	1.71:1	41	41	0.660	0.652	3917
42	1.7	50	1.73:1	28	28	0.700	0.698	3825
38	1.4	44	1.78:1	32	32	0.690	0.684	3976
39	2.1	36	1.79:1	40	40	0.715	0.713	4001
41	3.0	45	1.80:1	44	44	0.735	0.738	4012
41	2.2	47	1.75:1	43	43	0.720	0.716	3916
41	2.3	48	1.75:1	37	37	0.725	0.719	3882
42	2.4	36	1.78:1	27	27	0.725	0.723	3716

Другим путем снизить или полностью исключить возможность взрывоопасной ситуации при синтезе ГАС является изменение конструкции реактора и использование отдельного ввода водорода и оксида азота (II). Это изменение конструкции можно осуществить двумя путями.

В первом случае реконструкцию осуществляют без существенного изменения основной конструкции трехфазного реактора — реконструкция касается только барботера для отдельного подвода компонентов синтез-газа [4]. Трехфазный реактор смешения имеет объем 50 м^3 и снабжен жалюзийной мешалкой. Частота вращения мешалки 110 об/мин, мощность привода 110 кВт, диаметр мешалки 1.25 м. Реактор состоит из эллиптического днища, эллиптической крышки и цилиндрического корпуса, соединенных фланцами. На крышке, днище и корпусе монтируются устройства, необходимые для функционирования реактора. Теплообмен в реакторе

осуществляется за счет внутреннего змеевика (поверхность теплообмена 55 м^2) и внешней рубашки (поверхность теплообмена 36 м^2). Реактор рассчитан на рабочее давление до 4 атм. Предельное рабочее давление в рубашке 6 атм. Реактор имеет размеры (мм): внутренний диаметр 3600; ширина 4320; высота с приводом 8320. Реактор имеет устройства ввода (штуцеры) серной кислоты, расположенные в средней и верхней частях реактора [1]. Реконструированный барботер состоит из двух зон, разделенных между собой непроницаемой перегородкой, имеющей горизонтальное расположение и позволяющей осуществлять отдельный ввод водорода и оксида азота (II) в реакционную зону, причем ввод водорода осуществляют из зоны, расположенной ниже перегородки. Конструкция нижней части реактора вместе с барботером приведена на рисунке 3.

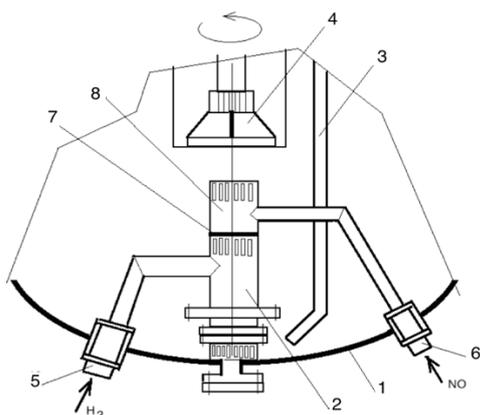


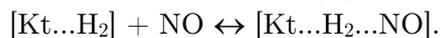
Рисунок 3 — Схема ввода газообразных реагентов в трехфазный реактор смешения для получения гидросиламинсульфата при горизонтальном расположении перегородки.

- 1 — нижнее днище корпуса реактора;
- 2 — нижняя зона газораспределительного устройства (барботера); 3 — труба для ввода катализатора; 4 — мешалка; 5 — патрубок для ввода водорода; 6 — патрубок для ввода оксида азота (II); 7 — перегородка; 8 — верхняя зона газораспределительного устройства (барботера).

Такая последовательность ввода газовых компонентов (ввод водорода расположен ниже ввода оксида азота (II)) обусловлена физико-химическими свойствами газов и механизмом протекания этой каталитической реакции [5, 6], в соответствии с которым начальной стадией является взаимодействие водорода с активным центром катализатора с образованием адсорбированного комплекса:



с последующим взаимодействием этого комплекса с оксидом азота (II):



Во втором случае для отдельного ввода H_2 и NO значительной реконструкции подвергают сам реактор [7]. Схема реконструированного реактора приведена на рисунке 4. Реактор имеет цилиндрический корпус (1) и эллиптическую крышку (2). Снаружи корпуса (1) имеется рубашка в виде змеевика из полутруб для охлаждения реакционного объема (на рисунке 4 не показана).

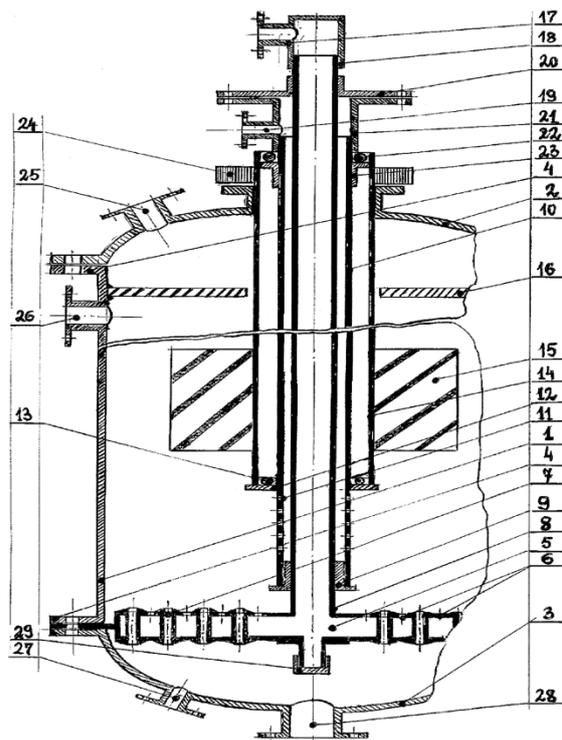


Рисунок 4 — Трехфазный реактор смешения для синтеза ГАС гидрированием оксида азота (II) в растворе серной кислоты с отдельным вводом газообразных реагентов в реакционную зону.

Сборку реактора проводят следующим образом. На эллиптическое днище (3) с присоединенными (приваренными) к нему штуцером ввода жидких продуктов (27) и технологическим штуцером (28) помещают полую тарелку (5) в сборе с заглушкой (29) и трубой малого диаметра (8). Всю конструкцию (3, 27, 28, 5, 29, 8) закрепляют с помощью фланцевого соединения (4). Полая тарелка имеет сквозные отверстия (7) для изолированного прохода суспензии катализатора в водном растворе серной кислоты и продуктов реакции и отверстия (6) для ввода водорода в реакционный объем. Труба малого диаметра (8) в нижней части над полую тарелкой (5) имеет кольцевой упор (9), который с внешней стороны имеет резьбу для присоединения к нему трубы среднего диаметра (10). Верхняя часть трубы малого диаметра (8) имеет резьбу для присоединения к ней с

помощью устройства (18) штуцера для подвода водорода (17).

Трубу среднего диаметра (10) закрепляют с помощью резьбового соединения, имеющегося в нижней части трубы (10), с кольцевым упором (9). Труба среднего диаметра имеет в нижней части кольцевой упор (12), а в верхней части опору (23). Между кольцевыми упорами (9) и (12) труба среднего диаметра (10) имеет равномерно распределенные отверстия (11) для ввода оксида азота (II) в реакционный объем. Верхняя часть трубы среднего диаметра (10) имеет резьбу для последующего присоединения к ней с помощью устройства (21) и фланцево-резьбового соединения (20) штуцера (19) для подвода оксида азота (II).

На кольцевой упор (12) трубы среднего диаметра (10) устанавливают опорный подшипник (13). На опорный подшипник (13) надевают трубу большого диаметра (14), на которой закреплена мешалка (15). На рисунке 4 показана одна мешалка; на трубе большого диаметра могут быть закреплены несколько мешалок одного или разных типов. После чего с помощью одного из фланцевых соединений (4) устанавливают цилиндрический корпус (1), на котором смонтирован тарельчатый пеногаситель (16) и штуцер (26) для вывода жидких продуктов. Далее, с помощью другого фланцевого соединения (4) устанавливают эллиптическую крышку (2), на которой смонтирован штуцер (25) вывода газообразных продуктов. Затем на трубу большого диаметра (14) жестко закрепляют элемент привода перемешивающего устройства (24) и сверху между трубами среднего (10) и большого (14) диаметра устанавливают подшипник (22) и закрепляют его с помощью устройства (21), например, с помощью резьбового соединения (на рисунке 4 не показано). Закрепление подшипника (22) проводят таким

образом, чтобы обеспечить свободное вращение трубы большого диаметра (14) с закрепленной на ней мешалкой (15). К устройству (21) с помощью фланцево-резьбового соединения (20) подсоединяют устройство (18), имеющее штуцер для ввода водорода (17). Демонтаж реактора проводят в обратном порядке.

Реактор работает следующим образом (см. рисунок 4). В реактор через штуцер (27) вводят суспензию катализатора в водном растворе серной кислоты и продуктов реакции. Эта суспензия через сквозные отверстия (7) поступает в реакционный объем, расположенный выше полый тарелки (5). В этот же реакционный объем через отверстия (6), расположенные в верхней части полый тарелки (5), поступает водород, а через отверстия (11), расположенные в нижней части трубы среднего диаметра (10), поступает оксид азота (II). Суспензия, водород и оксид азота (II) интенсивно перемешиваются в реакционном объеме с помощью мешалки (15). Пенно-газовый слой разрушается с помощью пеногасителя (16) и газообразные продукты выводятся из реактора с помощью штуцера (25). Жидкие продукты реакции выводятся из реактора с помощью штуцера (26) и направляются во внешнюю циркуляционную систему (на рисунке 4 не показана), где охлаждаются с помощью дополнительного охлаждающего устройства (на рисунке 4 не показан). Часть жидких продуктов реакции рециркулируют с помощью штуцера (27) в реактор, а оставшуюся часть направляют либо в другой реактор каскада, либо выводят в качестве продукта реакции.

Преимущества конструкции реактора, приведенной на рисунке 4, заключаются в следующем:

- 1) отдельная подача в реакционный объем водорода и оксида азота (II)

исключает вероятность возникновения взрывоопасной ситуации;

2) включение в систему циркуляции дополнительного охлаждающего устройства позволяет надежно регулировать температурный режим процесса и снижает до минимума вероятность протекания побочных процессов;

3) интенсивное перемешивание реакционной массы достигается за счет использования внутреннего перемешивания и внешней циркуляционной системы, что позволяет проводить процесс в области, близкой к кинетической;

4) высокая надежность конструкции реактора обеспечивается наличием трех фиксирующих и опорных элементов для внутренних конструкций реактора: фиксирование полой тарелки во фланце, соединяющем эллиптическое днище и цилиндрический корпус; опорные кольца на трубах малого и среднего диаметров;

5) наличие в конструкции реактора пеногасителей снижает вероятность образования пенно-газового слоя и выноса катализатора;

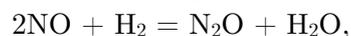
6) простота сборки и демонтажа реактора;

7) в реакционном объеме реактора, расположенном выше полой тарелки, отсутствуют какие-либо конструкционные элементы, способствующие образованию застойных зон, что увеличивает эффективность действия катализатора;

8) отдельный и перекрестный ввод реагирующих предварительно диспергированных газов в реакционный объем способствует увеличению скорости реакции и ее протеканию в области, близкой к кинетической.

Обсужденные выше методы взрывобезопасного каталитического синтеза ГАС касаются анализа входных параметров: давления, состава синтез-газа и отдельного ввода компонентов синтез-газа в

реактор (конструкции барботера и трехфазного реактора смешения). Вместе с этим и состав продуктов реакции, прежде всего повышенное содержание оксида азота (I), может быть причиной взрывоопасности процесса. Поэтому процесс синтеза ГАС ведут обычно при содержании N_2O в газообразных продуктах реакции в интервале 0.10–0.11 мольных долей (м.д.). При увеличении содержания N_2O до значения большего или равного 0.16 м.д., реакторный блок отключают. Повышенное содержание N_2O в газообразных продуктах реакции возникает в основном из-за протекания побочной реакции:



что связано со снижением активности катализатора. Поэтому управление процессом каталитического синтеза ГАС, обеспечивающее взрывобезопасность процесса как по составу синтез-газа ($NO + H_2$), так и по содержанию N_2O в газообразных продуктах реакции, и проведение самого процесса состоит из следующих основных стадий [8]:

1) при заданном избыточном давлении синтеза ГАС проводят расчет содержания водорода в синтез-газе, соответствующего предельному содержанию водорода в синтез-газе, обеспечивающего взрывобезопасное ведение процесса и готовят синтез-газ с этим содержанием водорода;

2) проводят сравнение рассчитанного содержания водорода с заданным технологическим регламентом интервалом допустимого содержания водорода в синтез-газе;

3) если содержание водорода в синтез-газе удовлетворяет и условию взрывобезопасности и условию синтеза ГАС, то приготовленный синтез-газ направляют в реакторы каскада;

4) если содержание водорода в синтез-газе удовлетворяет только условию взрывобезопасности и не удовлетворяет

условию синтеза ГАС, то помимо направления синтез-газа в реакторы каскада, независимо от ввода синтез-газа, по выделенной линии направляют дополнительное количество оксида азота (II), такое, чтобы суммарное количество водорода в реакторах каскада удовлетворяло условию синтеза ГАС;

5) проводят постоянное определение содержания N_2O в газообразных продуктах синтеза ГАС с сохранением результатов определений;

6) если содержание N_2O больше или равно 0.16 м.д., то проводят остановку реакторного блока из-за превышения содержания N_2O предельного значения;

7) если содержания N_2O меньше 0.16 м.д., то проводят расчет градиента изменения концентрации N_2O в реакционных газах по результатам по крайней мере четырех последовательных измерений содержания N_2O . Если градиент устойчиво положительный, то проводят замену катализатора и корректировку режима процесса, начиная с расчета содержания водорода в синтез-газе при установившемся в процессе давлении.

Результаты использования предлагаемого алгоритма приведены ниже. В таблице 2 приведен состав газовой фазы (без учета примесных компонентов) на входе в реактор синтеза ГАС при избыточном давлении 2 атм.

Как видно из таблицы 2 в емкости-смесителе при условии взрывобезопасной концентрации H_2 его предельное (наименьшее) значение равно 0.71 м.д. В этом

случае объемное отношение $H_2 : NO$ в синтез-газе больше 2 и выходит за рамки допустимого отношения для синтеза ГАС ($H_2 : NO = (1.7-1.8):1$). Поэтому по выделенной линии непосредственно в реакторы каскада подают дополнительное количество NO . После этого содержание водорода в синтез-газе снижается до 0.64 м.д., что соответствует условию синтеза ГАС ($H_2 : NO = 1.78$, рисунок 1).

Таблица 2 — Состав газовой фазы на входе в реакторы синтеза ГАС. $P_{изб} = 2$ атм.

Точка отбора газовой фазы	Ед. изм.	Компоненты газовой фазы		
		NO	H_2	Сумма
В емкости-смесителе при условии взрывобезопасной концентрации водорода	м.д.	0.29	0.71	1.00
	кмоль	24.78	79.02	103.8
	кг	734.40	158.04	892.44
Дополнительное количество оксида азота (II)	кг	321.11	0.11	321.22
Суммарное количество газовой фазы в каждом реакторе каскада	кг	1055.56	158.15	1213.71
	кмоль	35.19	79.08	114.27
	м.д.	0.36	0.64	1.00

Одновременно проводят многократное определение содержания N_2O в газообразных продуктах синтеза ГАС. Результаты этих определений приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Состав газообразных продуктов синтеза ГАС (X), мольные доли (м.д.)

Номер п/п	Компоненты газовой фазы						
	NO	H_2	N_2	N_2O	CH_4	H_2O	Сумма
(1)	0.13	0.54	0.10	0.08	0.08	0.07	1.00
(2)	0.12	0.56	0.09	0.09	0.07	0.07	1.00
(3)	0.10	0.60	0.09	0.08	0.07	0.06	1.00
(4)	0.13	0.53	0.10	0.09	0.08	0.07	1.00

Таблица 4 — Состав газообразных продуктов синтеза ГАС (X), мольные доли (м.д.)

Номер п/п	Компоненты газовой фазы						
	NO	H ₂	N ₂	N ₂ O	CH ₄	H ₂ O	Сумма
(1)	0.14	0.54	0.10	0.09	0.07	0.06	1.00
(2)	0.14	0.53	0.10	0.10	0.07	0.06	1.00
(3)	0.14	0.52	0.10	0.11	0.08	0.05	1.00
(4)	0.14	0.51	0.09	0.12	0.08	0.06	1.00

Как видно из приведенных в таблице 3 данных, величина X_{N_2O} имеет не только положительный градиент:

$$X_{N_2O}^{(2)} - X_{N_2O}^{(1)} = 0.09 - 0.08 = + 0.01;$$

$$X_{N_2O}^{(3)} - X_{N_2O}^{(2)} = 0.08 - 0.09 = - 0.01;$$

$$X_{N_2O}^{(4)} - X_{N_2O}^{(3)} = 0.09 - 0.08 = + 0.01,$$

что удовлетворяет условиям ведения синтеза ГАС.

В другом случае (таблица 4) при определении содержания N₂O в газообразных продуктах синтеза ГАС в серии из последовательных испытаний обнаружен только положительный градиент:

$$X_{N_2O}^{(2)} - X_{N_2O}^{(1)} = 0.10 - 0.09 = + 0.01;$$

$$X_{N_2O}^{(3)} - X_{N_2O}^{(2)} = 0.11 - 0.10 = + 0.01;$$

$$X_{N_2O}^{(4)} - X_{N_2O}^{(3)} = 0.12 - 0.11 = + 0.01.$$

В этих условиях проводят корректировку режима процесса, начиная с расчета содержания водорода в синтез-газе при установившемся в процессе давлении и проводят замену катализатора.

Выводы

Предлагаемые решения по управлению каталитическим синтезом ГАС позволяют:

1) значительно упростить управление за счет создания простого и понятного алгоритма;

2) одновременно с поддержанием взрывобезопасной концентрации NO в синтез-газе анализировать содержание N₂O в газообразных продуктах синтеза, оценивать стабильность работы реакторного блока, необходимость замены катализатора и необходимость останова реакторного блока;

3) дополнительно вводить необходимое количество оксида азота (II) непосредственно в реакторы каскада без контакта с синтез-газом и водородом, что повышает взрывобезопасность процесса;

4) использовать эти технические решения для совершенствования технологии других каталитических процессов взаимодействия двух газообразных реагентов, образующих взрывоопасные смеси (например, H₂ + O₂ или H₂ + CO) при проведении процесса в трехфазных реакторах смешения («сларри-реакторах»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. В. И. Герасименко, А. А. Огарков, С. В. Ардамаков, И. В. Лукьянов, А. В. Артемов. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата. *Российский химический журнал*, 2006, Т. 50, №3, с.64-71.

[2]. В. И. Герасименко, С. В. Ардамаков, И. В. Лукьянов. Патент РФ 2690931, МПК C01B21/14. Способ получения гидроксиламинсульфата.

[3]. А. К. Чернышев, В. И. Герасименко, Б. А. Сокол и др. Капролактамы: свойства, производство, применение. – Москва: *Международ. науч.-информац. компания "ИнфоХим"*, 2016, Т. 1, С. 396–402

[4]. К. В. Мукалин. Реактор синтеза гидроксиламинсульфата. *Катализ в промышленности*, 2007, №6, С.25-29

[5]. В. Л. Лопатин, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. О механизме гидрирования

окси азота. *Кинетика и катализ*, 1982, №4, С. 863–867.

[6]. Н. Н. Саводник, Н. В. Кулькова, Д. М. Дохолов, В. Л. Лопатин, М. И. Темкин. Кинетика каталитического синтеза гидроксилamina из окиси азота и водорода. *Кинетика и катализ*, 1972, №6, С. 1520–1526.

[7]. К. В. Мукалин, В. П. Шукин. Оптимизация технологической схемы синтеза

гидроксиламинсульфата. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 2007, Специальный выпуск, С. 179–182.

[8]. С. В. Ардамаков, А. В. Герасименко, И. В. Лукьянов Патент РФ 2702575 МПК С01В 21/14 Способ управления процессом синтеза гидроксиламинсульфата, опубл. 08.10.2019, БИ № 28.

Артемов Арсений Валерьевич — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Российская Федерация, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1).

Дюбанов Михаил Викторович — начальник отдела материалов Межведомственного центра аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук (Российская Федерация, 117342, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6).

Ардамаков Сергей Витальевич — директор ООО «Волгатехноол» (Российская Федерация, 445007, Тольятти, ул. Новозаводская, 6)

Explosion-proof catalytic synthesis of hydroxylamine sulfate

A. V. Artemov^{*,1}, M. V. Dubanov^{**}, S. V. Ardamakov^{***}

^{*} National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

^{**} Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^{***} LLC «Volgatekhnool», Togliatty, Russia

Abstract

The conditions for the synthesis of hydroxylamine by reaction of hydrogen and nitric oxide in aqueous sulfuric acid in a cascade reactor system composed of three-phase mixing reactors in the presence of a platinum-on-electrographite catalyst, have been analyzed. The factors that provide the explosion safety of the process have been studied, such as pressure, H₂ : NO ratio, and N₂O content in the gaseous synthesis products. The design of the reactors, which enables the explosion safety of the process, is described. An algorithm for the process control is proposed. Data on the composition of the gas phase mixture entering the reactors for hydroxylamine sulfate (HS) synthesis, the composition of the gaseous products of HS synthesis, along with the industrial scale HS synthesis conditions and outcomes are presented. The proposed solution for the control the catalytic synthesis of hydroxylamine sulfate makes it possible to a great extent simplify the process management by creating a simple and understandable algorithm together with maintaining an explosion-proof NO concentration in the synthesis gas. It also provides the opportunity to analyze the N₂O content in the gaseous synthesis products, to evaluate the operation stability of the reactor unit and the necessity of the catalyst replacement and shutdown of the reactor system when required. Additional introduction of the required amount of nitric oxide directly into the cascade reactors without the contact with synthesis gas and hydrogen further improves the explosion safety of the entire process.

Keywords

hydroxylamine sulfate catalytic synthesis, process explosion safety, process control algorithm, reactor design.

REFERENCES

- [1]. Gerasimenko V. I., Ogarkov A. A., Ardamakov S. V., Luk'yanov I. V., Artemov A. V. Tekhnologicheskiye aspekty sinteza gidroksilaminsul'fata [Technological Aspects of the Synthesis of Hydroxylamine] *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russ. *Khim. Zh.*], 2006, vol. 50, №3, pp. 64-71. (In Russ.)
- [2]. Gerasimenko V. I., Ogarkov A. A., Ardamakov S. V., Luk'yanov I. V. Method for obtaining hydroxylamine sulfate. Pat. 14329 Ukraine (In Russ.)

¹ Corresponding author:

Email: arsenyart@icloud.ru

- [3]. Chernyshev A. K., Gerasimenko V. I., Sokol B. A. [et al.] Kaprolaktam: svoystva, proizvodstvo, primeneniye [Caprolactam: properties, production, application] Moscow, Infokhim Publ., 2016, Vol. 1, pp. 396–402 (In Russ.)
- [4]. Mukalin K. V. Reaktor sinteza gidroksilaminsul'fata [Hydroxylamine sulfate synthesis reactor] *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2007, № 6, pp. 25–29 (In Russ.)
- [5]. Lopatin V. L., Kul'kova N. V., Temkin M. I. O mekhanizme gidrirovaniya okisi azota [On mechanism of nitric oxide hydrogenation]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 1982, №4, pp. 863–867. (In Russ.)
- [6]. Savodnik N. N., Kul'kova N. V., Dokholov D. M., Lopatin V. L., Temkin M. I. Kinetika kataliticheskogo sinteza gidroksilamina iz okisi azota i vodoroda [Kinetics of catalytic synthesis of hydroxylamine from nitric oxide and hydrogen]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 1972, №6, pp. 1520–1526.
- [7]. Mukalin K. V., Schukin V. P. Optimizatsiya tekhnologicheskoy skhemy sinteza gidroksilaminsul'fata [Optimization of technological scheme for synthesis of hydroxylamine sulfate]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Federatsii akademii nauk* [Proceedings of Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences], 2007, Spec. issue, pp. 179–182. (In Russ.)
- [8]. Ardamakov S.V., Gerasimenko V.I. Luk'yanov I.V. Method for controlling hydroxylamine sulfate synthesis process. Pat. 2702575, Russian Federation, 2019. (In Russ.)

Artemov A. V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Leading Researcher, National Research Center "Kurchatov Institute" (Academician Kurchatov Square, 1, Moscow, 123182, Russian Federation)

Dubnov M. V. — Head Of Materials Department, Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences (Profsoyuznaya st., 65, building 6, Moscow, 117342, Russian Federation)

Ardamakov S. V. — director of LLC "Volgatekhnool" (Novozavodskaya str., 6, Togliatty, 445007, Russian Federation)

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Взрывобезопасный каталитический синтез гидроксилaminsulfата / А. В. Артемов, М. В. Дюбанов, С. В. Ардамаков // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 38 – 49.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-38-49

Please cite this article as:

Artemov A. V., Dubanov M. V., Ardamakov S. V. Explosion-proof catalytic synthesis of hydroxylamine sulfate. *Industrial processes and Technologies*, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 38 – 49

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-38-49