

## Катализаторы синтеза гидроксиламинсульфата гидрированием оксида азота (II) водородом в серной кислоте

А. В. Артемов<sup>\*,1</sup>, М. В. Дюбанов<sup>\*\*</sup>, С. В. Ардамаков<sup>\*\*\*</sup>

*\* 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 стадии синтеза и регенерации катализатора Pt/C, используемого в производстве гидроксиламинсульфата гидрированием водородом NO в водном растворе серной кислоты. Дана оценка роли поверхности углеродного носителя в активности и селективности катализатора. Подробно описана регенерация Pt/C. Приведены примеры использования комплексообразователей для снижения доли процессов, отравляющих катализатор. Предложен новый катализатор Pt/C на основе углеродной ткани, на которую переносным методом нанесены нанодисперсные частицы платины, полученные электро-конденсационным методом в органической жидкой фазе. Описано получение этого катализатора с использованием технологии Ленгмюра — Блотжетт.

### Ключевые слова

Гидроксиламинсульфат, синтез, катализаторы, регенерация катализатора, модифицирующие добавки, переносной метод, технология Ленгмюра — Блотжетт.

### Введение

Гидроксиламинсульфат (ГАС) используется в производстве капролактама на стадии перевода циклогексанона в оксим. Производство ГАС — сложный, многостадийный технологический процесс. На первой стадии получения этого продукта осуществляется парокислородная конверсия аммиака. Процесс протекает в присутствии Pt-катализатора (металлической сетки) и водяного пара при давлении 4 кПа и температуре 800–950°C. Целевым

продуктом превращений является оксид азота (II) — NO.

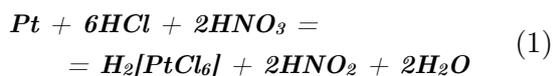
Следующей стадией процесса является получение ГАС, основанное на каталитическом восстановлении оксида азота (II) водородом в водном растворе серной кислоты (20–30% масс.) при температуре 35–45 °С, избыточном давлении 45–60 кПа и объемном соотношении водород : оксид азота (II) равном (1,7 – 1,8) : 1. В качестве катализатора используют платину, химически нанесенную на мелкодисперсный графит («платина на электрографите») [1].

<sup>1</sup> Для переписки:

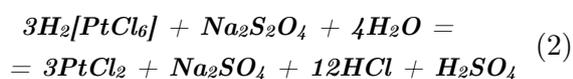
Email: arsenyart@icloud.com

При получении катализатора и его регенерации важно, чтобы платина и графит были свободны от примесей.

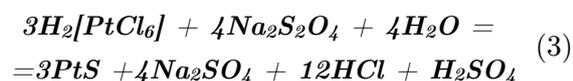
Процесс нанесения платины на графит проводится в несколько этапов. На первом этапе катализатор, подлежащий регенерации, подвергается обработке смесью азотной и соляной кислот для перевода загрязненной («отравленной») платины и всех металлов-загрязнителей (прежде всего Fe и Cr) в раствор (стадия нейтрализации):



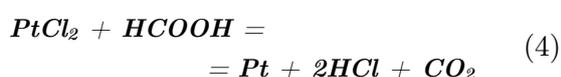
В случае приготовления катализатора из платинохлористоводородной кислоты  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  и свежего графита также проводится обработка смесью кислот ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ). После стадии нейтрализации (1) проводят стадию восстановления (2) четырехвалентной платины (платинохлористоводородная кислота) до двухвалентной платины ( $\text{PtCl}_2$ ) с помощью раствора дитионита натрия (восстановителя):



Для увеличения селективности катализатора в процессе синтеза ГАС и уменьшения его активности проводится частичное отравление платины. Для чего раствор восстановителя — дитионита натрия добавляется в избытке, при этом образуется сульфид платины. Отравление происходит по реакции (3):



На последнем этапе (реакция 4) при добавлении муравьиной кислоты происходит восстановление двухвалентной платины до Pt(0) и осаждение сульфида платины и металлической платины в мелкодисперсном виде на графите:



Необходимость частичного отравления платины в катализаторе обусловлена несколькими причинами, которые приведены ниже.

Жидкофазное гидрирование NO является многомаршрутным процессом, в ходе которого, наряду с ГАС, образуются соли аммония и газы, в основном, закись азота, которая не утилизируется, и интенсивность ее образования является одним из факторов, существенно влияющих на экономику производства ГАС. Наиболее эффективными при получении ГАС являются платиновые катализаторы, прежде всего Pt/C. При использовании этого катализатора выход закиси азота снижают, уменьшая концентрацию растворенного NO в суспензии катализатора. В условиях промышленного реактора это обычно достигается проведением реакции гидрирования NO в режиме диффузионного торможения, когда ее лимитирующей стадией становится растворение реакционных газов в суспензии катализатора в растворе серной кислоты. Концентрация NO мало влияет на массовое соотношение твердых продуктов — солей гидроксиламина и аммония, поэтому для повышения селективности процесса в отношении ГАС в платиновый катализатор вводят модифицирующие добавки в виде соединений элементов: Ge, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Hg [2]. В большинстве технологий используют  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , тиомочевину, сульфиды, а также элементарную серу в виде тонкой дисперсии [3].

Процесс гидрирования NO на не модифицированных катализаторах Pt/C является структурно нечувствительным: удельная (отнесенная к единице поверхности металла) скорость поглощения NO не зависит от дисперсности частиц металла. В отсутствие диффузионного контроля дисперсность платины также практически

не влияет и на удельную скорость образования основного продукта — ГАС [2].

Хотя большинство указанных выше модифицирующих добавок являются каталитическими ядами, которые адсорбируются на активных центрах катализатора и уменьшают их эффективную поверхность, введение перечисленных выше модификаторов в небольших количествах в катализаторы Pt/C вызывает увеличение их общей активности [4]. Этот факт можно объяснить тем, что адсорбированные молекулы модификатора хотя и блокируют некоторую часть поверхности платины снижая число активных центров, но способны сильно изменять электронное состояние функционирующих активных центров, тем самым усиливая их каталитическую активность в отношении целевого продукта — ГАС.

Общеизвестно, что дисперсность нанесенных металлических катализаторов возрастает с ростом дефектности структуры поверхности носителя. Графитовый порошок, традиционно используемый как носитель для платиновых катализаторов синтеза ГАС, в ряду других углеродных материалов является наименее дефектным, но наиболее устойчивым в агрессивных средах. В этой связи метод получения высокодисперсных частиц металла на графите должен включать стадии, в ходе которых происходит формирование точечных и/или протяженных дефектов на его поверхности. Такие дефекты могут быть созданы как механическим, так и химическим путем (например, действием сильных окисляющих агентов). На то, что поверхность углеродного носителя в катализаторе Pt/C оказывает значительное влияние на активность катализатора, указывают результаты патента [5]. Для получения катализатора используют графитоподобный материал с плотностью 1.8–2.1 г/см<sup>3</sup> и объемом пор 0.2–1.0 см<sup>3</sup>/г,

в котором слои углерода упакованы в кристаллиты, ориентированные в пространстве в виде граней многогранника, и имеют межплоскостное расстояние  $d_{002} = 0,34\text{--}0,35$  нм, средний размер кристаллита по направлению «а»  $L_a = 3\text{--}18$  нм, средний размер кристаллита по направлению «с»  $L_c = 3\text{--}14$  нм.

Повышение селективности по ГАС может быть также достигнуто за счет функционализации поверхности графита азотсодержащими группами, которые модифицируют адсорбционные и каталитические свойства наночастиц нанесенной платины [6].

### Получение катализатора

В настоящее время известны нанесенные платиновые катализаторы для селективного гидрирования NO в ГАС, при получении которых в качестве предшественников металла используют  $H_2[PtCl_6]$ ,  $H_2[PtCl_4]$  или их соли [7-8].

При синтезе катализатора их водные растворы приливают к суспензии углеродного носителя (графит, активированный уголь) в царской водке, нагревают при 80–100 °С, затем корректируют величину pH (обычно до pH 5–7) и вводят восстановитель, в качестве которого используют муравьиную кислоту, гидразин, формальдегид, водород, а также соли: формиаты, дитиониты, тиосульфаты, боргидриды. Так, например, в [9] катализатор готовят, используя следующую последовательность операций:

1. нагревание суспензии отработанного катализатора (в случае его регенерации) или исходного графита в смеси с расчетным количеством  $H_2[PtCl_6]$  (в случае приготовления свежего катализатора) в царской водке при 80 °С в течение 12 ч;

2. нейтрализация суспензии до pH 3.7–4.2 действием  $Na_2CO_3$  с последующей коррекцией величины pH введением  $CH_3COONa$  до значения 4.9–5.2;

3. восстановление хлоридных комплексов  $Pt(IV)$  до  $Pt(II)$  введением раствора дитионита натрия  $Na_2S_2O_4$  в суспензию. Количество вводимого раствора дитионита натрия определяется стехиометрией превращения  $Pt(IV) \rightarrow Pt(II)$ ;

4. восстановление  $Pt(II)$  до  $Pt(0)$ , частицы которой осаждаются на носитель, действием избытка  $HCOOH$  при pH 2.8. Процесс завершается в течение 2 часов.

Приготовленный этим способом 0,5%-й платиновый катализатор на графите, характеризующийся оптимальным распределением зерен носителя по размерам, при его тестировании в гидрировании  $NO$  в суспензии катализатора 40 г/л (20%-я серная кислота) при 40 °С и объемном отношении  $H_2/NO = 1,94$  в реакционной газовой смеси, показал следующую селективность (мол. %): ГАС — 82,2;  $NH_4HSO_4$  — 14,0 и 3,8 — закиси азота (при остаточном содержании свободной  $H_2SO_4$  18,6 г/л.

В более позднем патенте [10] допускается введение некоторого сверх стехиометрического избытка  $Na_2S_2O_4$  при сохранении общей схемы приготовления (или регенерации) катализатора 0,5% Pt/графит. В этом случае последовательность операций приготовления катализатора следующая:

1. нагревание суспензии отработанного катализатора (в случае его регенерации) или исходного графита в смеси с расчетным количеством  $H_2[PtCl_6]$  (в случае приготовления нового катализатора) в царской водке при 80 °С в течение 12 ч;

2. подщелачивание суспензии действием  $Na_2CO_3$  с последующей коррекцией pH введением  $CH_3COONa$  до величины pH 5,2;

3. восстановление хлоридных комплексов  $Pt(IV)$  до  $Pt(II)$  раствором  $Na_2S_2O_4$ ;

4. добавление 15%-го избытка раствора  $Na_2S_2O_4$  (от затраченного ранее на восстановление  $Pt(IV)$  до  $Pt(II)$ ) для селективного отравления катализатора серой;

5. восстановление  $Pt(II)$  до  $Pt(0)$  действием большого избытка  $HCOOH$  при pH 2.8.

При этом количестве избыточного  $Na_2S_2O_4$  не предъявляется жестких требований. Так, в патенте [11] предлагается добавлять 20%-й избыток раствора  $Na_2S_2O_4$ .

В работе [12] показано, что в ходе восстановления  $Pt(II)$  муравьиной кислотой в присутствии активированного угля на его поверхности образуются три типа частиц платины: индивидуальные кристаллиты размером 1,5–4 нм; частицы размером 5–7,5 нм, состоящие из нескольких таких кристаллов, и агрегаты до 200 нм из этих частиц. Катализаторы с низкой концентрацией металла (до 1,5% масс.) содержат большое количество индивидуальных кристаллитов и частиц. При этом на начальных стадиях осаждения поверхностная концентрация индивидуальных кристаллитов и частиц Pt приблизительно одинакова, а дальнейшее увеличение количества наносимой платины (более 1,5% масс.) приводит к уменьшению ее активной поверхности за счет агрегации кристаллитов.

В катализаторах Pt/C, используемых для синтеза ГАС, нанесенный металл представлен одновременно высоко- и грубодисперсными частицами. При модификации таких катализаторов, например, адсорбцией серосодержащих добавок, отношение количества атомов серы на поверхности частицы платины к общему количеству атомов металла в этой частице будет выше для высокодисперсной компоненты. Поэтому адсорбция модификатора будет сильнее изменять электронное состояние мелких частиц, чем крупных. Это может привести к существенному отличию

каталитических свойств мелких частиц платины в отношении образования продуктов гидрирования NO по сравнению с крупными частицами. В этом случае массовое соотношение фракций высоко- и грубодисперсного компонента нанесенного металла будет предопределять эффективность использования катализаторов, имеющих широкое распределение частиц металла по размерам. Влияние характера распределения частиц нанесенной платины по размерам на селективность образования ГАС было исследовано в работе [4].

Увеличение селективности образования ГАС при каталитическом гидрировании оксида NO в растворе серной кислоты на платиновых катализаторах, нанесенных на углеродные носители, решена в [4]. Катализатор готовят в два этапа. Первый этап состоит в частичном осаждении на поверхность предварительно обработанного нагреванием в царской водке носителя оксидов платины посредством гидролиза хлоридных соединений Pt(II), полученных действием дитионита натрия  $Na_2S_2O_4$  на гексахлорплатинатный комплекс  $H_2/PtCl_6$  в среде ацетатного буфера при pH 5–7, а второй — в доосаждении оставшегося металла из раствора действием муравьиной кислоты  $HCOOH$ . Продолжительность дозирования растворов реагентов — ацетата натрия, дитионита натрия и муравьиной кислоты — не менее 0,5 ч при длительности каждого этапа не менее 3 ч. При этом получают катализаторы, в которых нанесенная платина в количестве 0.3–1% масс. представляет собой частицы с размером менее 4 нм, причем более 80% масс. платины от общего количества металла имеет форму рентгеноаморфных частиц. В качестве носителя используют порошки графитов или Сибунит с удельной поверхностью 3–350 м<sup>2</sup>/г.

В работе [4] гидрирование оксида азота на катализаторах Pt/графит осуществляли в 20%-й  $H_2SO_4$  при 40°C и составе реакционной газовой смеси  $H_2/NO = 1,76$  (объем.). Содержание катализатора в суспензии — 0,25 г, объем раствора  $H_2SO_4$  — 10 мл, интенсивность перемешивания суспензии — 1600 мин<sup>-1</sup>. Использовали 150 см<sup>3</sup> стеклянный реактор, в котором обеспечивалось вытеснение подающейся смесью исходных газов образующейся закиси азота в накопительную склянку для абгазов. Скорость удаления абгазов составляла 3–5 см<sup>3</sup>/мин. По достижении 30%-й конверсии кислоты (связываемой в виде ГАС и сульфата аммония — СА) определяли выход всех образующихся продуктов реакции и затем вычисляли селективность катализатора. Полученные результаты свидетельствовали о значительном влиянии дисперсности нанесенных частиц платины на селективность образования твердых продуктов гидрирования NO — ГАС и СА.

В таблице 1 приведены результаты испытаний предлагаемого в работе [4] катализатора, приготовленного в различных условиях.

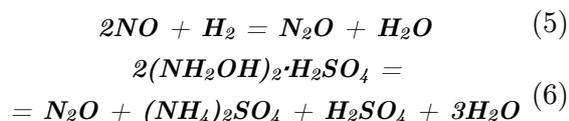
**Таблица 1** — Результаты синтеза ГАС в присутствии Pt/C.

№ п/п	Выход продуктов гидрирования NO, мол. %		
	Гидроксиламинсульфат	Сульфат аммония	Закись азота
1	48.2	7.2	44.6
2	57.7	13.0	28.7
3	63.2	28.8	8.0
4	59.0	6.5	34.5
5	56.2	5.5	38.3
6	81.3	12.7	5.9
7	55.3	7.9	36.8
8	63.9	3.1	33.0
9	71.2	12.2	16.6

Недостатком предлагаемого катализатора является высокое содержание закиси азота в продуктах реакции, повышающее взрывоопасность процесса (обычно концентрация  $N_2O$  не более 11%).

### Регенерация катализатора

Необходимость регенерации катализатора вызвана его отравлением примесями металлов (прежде всего *Fe*, *Cr*, *Ni*, *Pb*, *As* — содержащимися в исходной серной кислоте или образующимися в ходе процесса как продукт коррозии) и серой в виде оксида серы (IV) —  $SO_2$ , содержащегося в исходной серной кислоте. Основным индикатором активности катализатора служит концентрация непрореагировавшего *NO* на выходе из каскадов, а также повышенное содержание в газе на выходе (хвостовой газ) оксида азота (I) —  $N_2O$  как побочного продукта, образующегося в процессе протекания побочных реакций:

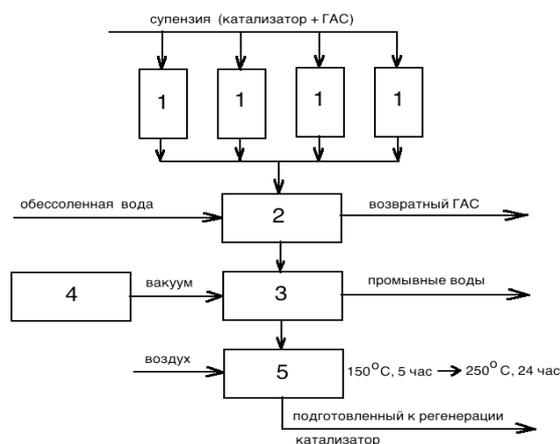


Обычно проводят около 15 регенераций катализатора (~ по 800 кг) в месяц. В летнее время при ухудшении качества серной кислоты (увеличение примесей металлов) количество регенераций увеличивается до 20–25.

В промышленных условиях регенерацию катализатора проводят в несколько стадий. На первой стадии проводят подготовку катализатора к регенерации. Принципиальная технологическая схема этой стадии приведена на рисунке 1.

*Подготовка катализатора к регенерации.* При очередной замене отработанного катализатора суспензию, состоящую из катализатора и раствора ГАС, накапливают в сборниках (1). Суммарная масса суспензии ~800 кг, которую размещают в 4–5 сборниках суспензии (1). Содержание сборников (1) пропускают через свечевой фильтр (2). Возвратный раствор ГАС

направляют на стадию получения ГАС, а катализатор обратным потоком обессоленной воды смывают на пластинчатый нутч-фильтр (3).



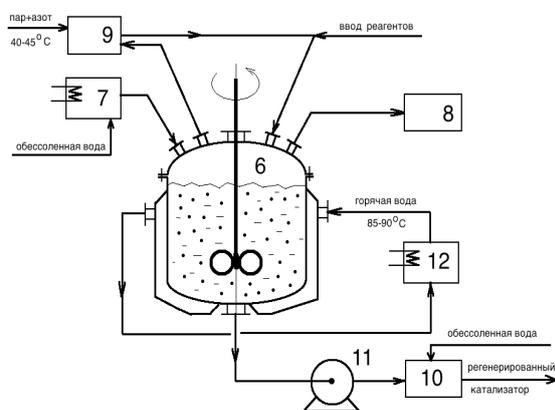
**Рисунок 1** — Принципиальная технологическая схема стадии подготовки катализатора к регенерации. Обозначения см. в тексте.

Фильтр 2–3 раза заполняют на 3/4 обессоленной водой и подсоединяют его к вакуумной линии. Катализатор на фильтре (3) отжимают в течение 2–3 часов вакуум-насосом (4). Отжатый катализатор пластмассовой лопаткой перекадывают в нержавеющей чашки и сушат в сушильном шкафу (5) при температуре 150 °С в течение 5 часов в потоке воздуха. При этом из катализатора испаряется вода. Затем температуру в шкафу повышают до 250 °С и прокаливают катализатор в течение 24 часов. За это время из катализатора удаляются органические вещества и масла. После охлаждения до комнатной температуры катализатор направляют на стадию регенерации.

Регенерацию катализатора проводят в эмалированных реакторах с мешалкой (6) в несколько этапов.

Первый этап: растворение и нейтрализация. В реактор (6) заливают 385 л обессоленной воды из подогревателя воды (7). Включают мешалку. Включением вентилятора (8) создают небольшое

разряжение. Через люк в реактор осторожно засыпают 500 кг сухого катализатора. Подачей горячей воды из сборника (12) в рубашку реактора (6) повышают температуру в реакторе до 85–90 °С и поддерживают ее автоматически за счет подачи пара в змеевик сборника (12). После этого добавляют 60 кг соляной кислоты с массовой долей 35% и 15 кг азотной кислоты с массовой долей 65%. Содержимое реактора перемешивают в течение 12 часов. Вентилятор (8) постоянно работает. Сепаратор (9) предотвращает унос катализаторной суспензии и пыли. После добавления 300 л обессоленной воды с температурой 85–90 °С из подогревателя (7), нейтрализуют избыток кислоты медленным введением 45 кг углекислого натрия, доводя рН суспензии до 3.2–3.5. Добавив 25 кг уксуснокислого натрия, перемешивают 15 минут, рН суспензии доводят до 5.5. Принципиальная технологическая схема регенерации катализатора приведена на рисунке 2.



**Рисунок 2** — Принципиальная технологическая схема регенерации катализатора. Обозначения см. в тексте.

Второй этап: восстановление и частичное отравление платины. На втором этапе проводят восстановление Pt(IV) в Pt(II) путем добавления в реактор (6) 10%-го раствора дитионита натрия ( $Na_2S_2O_4$ ) небольшими порциями до эквивалентного соотношения, которое определяется

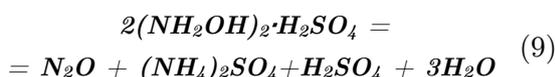
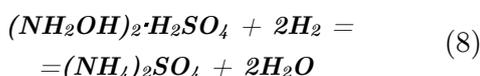
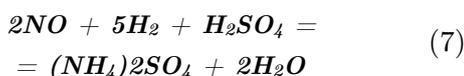
индикатором. После этого в реактор (6) добавляют избыток  $Na_2S_2O_4$  (четвертая часть от всей вводимой массы раствора). При добавлении в реактор (6) дитионита натрия в сепаратор (9) подают паро-азотную смесь с температурой 40–45 °С. Объемный расход азота составляет 45–100 м<sup>3</sup>/час. Подача паро-азотной смеси прекращается после вывода содержимого реактора (6) на фильтр (10).

Третий этап: восстановление Pt(II) до Pt(0). На этом этапе предварительно реактор интенсивно продувают в течение 5 минут азотом (т. к. избыток муравьиной кислоты разлагается с образованием водорода). После продувки добавляют 96 кг 90%-й муравьиной кислоты. Реактор (6) закрывают и постоянно продувают азотом. В суспензии происходит восстановление Pt(II) до Pt(0) и часть Pt(II) превращается в сульфид платины (компонент отравления). Pt(0) вместе с PtS в мелкодисперсном виде осаждается на графите — носителе. После перемешивания в течение 3-х часов в токе азота восстановление Pt(II) заканчивается. При отсутствии платины в растворе содержимое реактора охлаждают до температуры 40–45 °С подачей обессоленной воды в рубашку реактора (6) (пар в сборник (12) не подают).

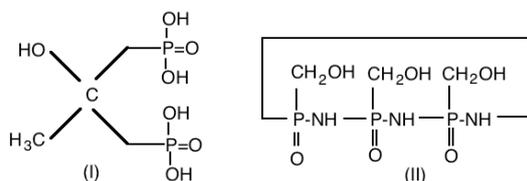
Содержимое реактора (6) струйным насосом (11) подают на опрокидывающийся нутч-фильтр (10). В фильтре (10) катализатор промывают обессоленной водой до получения нейтральной промывной воды. При промывке катализатор обязательно должен находиться под слоем воды. После этого из катализатора отсасывают остатки воды, фильтр-прессованные лепешки разрыхляют и оставляют на фильтре один — два дня, прежде чем применить его на стадии синтеза ГАС.

Другим приемом (помимо регенерации), снижающим долю процессов, отравляющих катализатор, является

использование добавок, которые способны к комплексообразованию с каталитическими ядами, прежде всего с металлами *Fe*, *Cr*, *Ni*, *Pb* и др. Так, например, в патенте [13] предложено проводить процесс синтеза ГАС в присутствии комплексообразователя — этиленгликоля. Использование этого реагента позволяет увеличить скорость образования целевого продукта (ГАС) в 2.5–3 раза и в 5 раз снизить скорость образования сульфата аммония в результате протекания побочных реакций:



Еще одним примером эффективного использования комплексообразователей являются данные, приведенные в патенте [14]. Использование в качестве комплексообразователей гидроксидэтилендиен-1,1-дифосфоновую кислоту (I) и циклического Р-содержащего амина (II) в массовом отношении комплексообразователь : металл (100–500) : 1 позволяет более чем в 3 раза снизить содержание *NO* в хвостовых газах, увеличить выход основного продукта реакции — ГАС и увеличить межрегенерационный период работы катализатора.



Положительные результаты были достигнуты за счет комплексообразования веществ формул (I) и (II) с каталитическими ядами — в первую очередь с металлами. Это было подтверждено исследованием состава катализатора методом масс-спектрологии для элементного и

изотопного анализа с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСПМС) на приборе «VG PLASMA QUAD PQ 2-TURBO». Анализировали три образца катализатора:

1. образец катализатора до регенерации;
2. образец катализатора после регенерации по стандартной методике;
3. образец катализатора, выделенный после использования комплексообразователей (усредненные данные нескольких параллельных измерений).

Результаты анализа приведены в таблице 2.

**Таблица 2** — Содержание элементов в катализаторе Pt/C, ppm

№ п/п	Металл	Образец 1	Образец 2	Образец 3
1	хром	986	158	70
2	железо	1356	473	78
3	марганец	89	76	70
4	кобальт	5	4	1
5	никель	54	37	14
6	медь	45	26	6
7	цинк	158	67	85
8	мышьяк	13	8	10
9	сера	2351	1876	1654
10	свинец	23	15	14
11	платина	4568	4792	4660

Как видно из приведенных данных, использование комплексообразователей значительно снижает содержание в катализаторе Pt/C ядов: *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*. Именно это является причиной положительных результатов синтеза ГАС — таблица 3.

При использовании катализатора «платина на электрографите» процесс должен протекать с постоянной регенерацией отработанного катализатора и вводом свежеприготовленного или регенерированного катализатора [15]. Постоянный ввод свежего (регенерированного) катализатора позволяет стабилизировать и повысить производительность процесса,

благодаря оптимальной концентрации свежего катализатора в реакционной смеси.

**Таблица 3** — Синтез ГАС в присутствии комплексообразователей (КО) формулы (I) и (II)

Наличие КО, да/нет	Газы синтеза ГАС, нм <sup>3</sup> /ч		Продукты синтеза, кг/ч		
	NO	N <sub>2</sub> O	ГАС	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
нет	14.6	10.8	3184.2	114.9	9.4
да	5.2–8.4	8.4–10.0	3234.6–3282.7	104.7–108.5	6.9–9.0

Высокая селективность синтеза ГАС позволяет продлить срок службы катализатора (снизить долю процессов, приводящих к отравлению катализатора). Результаты ведения процесса с постоянным вводом в реакционный объем свежего (регенерированного) катализатора приведены в таблице 4. Процесс проводили в промышленных условиях в каскаде из шести последовательно соединенных реакторов, в первый из которых поступает 19%-я серная кислота и синтез-газ ( $NO + H_2$ ). В каскаде находилось 5600 кг катализатора в виде суспензии с содержанием 0.5% масс. платины на электрографите с 25%-м отравлением серой. Из последнего реактора отбирают раствор ГАС, а отфильтрованный катализатор возвращают в первый реактор. Периодически (раз в 10 дней) на регенерацию из системы выводят 800 кг катализатора. Регенерированный катализатор постоянно дозируют в первый реактор из расчета 0.25 кг/м<sup>3</sup> раствора исходной серой кислоты. В таблице 4 приведены данные результатов проведения процесса синтеза ГАС в указанных условиях при постоянном вводе свежеприготовленного (регенерированного) катализатора «платина на электрографите» и результаты сравнительных испытаний. Как видно из приведенных в таблице 4 данных, постоянный ввод катализатора приводит

к увеличению селективности, повышению производительности по ГАС и снижает расход катализатора в ходе синтеза.

**Таблица 4** — Результаты проведения процесса синтеза ГАС при постоянном вводе свежеприготовленного (регенерированного) катализатора «платина на электрографите» [5]

№ п/п	Количество дозируемого катализатора, кг/ч	Селективность процесса, %	Производительность по ГАС, кг/ч	Расход катализатора, кг/м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	0.25	95.3	2186	339,6
2	*)	93.2	1767	590,4
3	0.1	95.6	1694	427,6
4	2.0	93.0	2189	322,0
5	0.2 **)	94.8	2155	333,5
6	1.5	94.8	2273	331,0

\*) сравнительный: 800 кг за один прием 1 раз в 10 дней

\*\*) без отравления катализатора

Вместо носителя электрографита в работе [16] для получения солей гидроксилamina (прежде всего сульфата) в качестве углеродного носителя для Pd или Pt предложен носитель, полученный обжигом при 900–1200 °С композиции древесного угля (ДУ), газоканальной сажи (ГС) и искусственной смолы с добавлением карбамида или хлористого цинка. Катализаторы содержали 5% масс. Pd или Pt, получение гидроксиламинсульфата проводили при 40 °С и атмосферном давлении. Катализатор суспензировали в 10%-й серной кислоте при интенсивном перемешивании. Через раствор продували смесь  $H_2$  и  $NO$  при их объемном отношении 2 : 1. Результаты проведения процесса в присутствии этого катализатора приведены в таблице 5. Там же приведены сравнительные результаты синтеза ГАС в аналогичных условиях в присутствии 5% Pt, нанесенной на активированный уголь (АУ): СКТ, АР-3 и АГ-2.

**Таблица 5** — Результаты синтеза ГАС в присутствии 5% Pt (Pd)/(ДУ+ГС) и 5% Pt/АУ, 40оС, 1 атм, Н<sub>2</sub> : NO = 2: 1, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 10% масс.

№ п/п	Носитель	Ме-талл	Удельная по-верхность, м <sup>2</sup> /г	Производительность катализатора, г ГАС/г КТ в час
1	ДУ(90%)+ДУ(10%)1) + 5% карбамида + 75% бакели-тового лака	Pt <sup>2)</sup>	72	10.5
2	ДУ(50%)+ГС(50%)+ 5% карбамида + 75% бакели-тового лака	Pd	79	8.2
3	ДУ(50%)+ГС(50%)+5% хло-рида цинка +80% бакелито-вого лака	Pt	79	14.5
4	АУ — СКТ	Pt	1330	5.6
5	АУ — АР-3	Pt	700	7.2
6	АУ — АГ-2	Pt	920	3.8

1) используют ДУ, полученный различными методами измельчения

2) металл наносят любым известным способом

Как видно из приведенных в таб-лице 5 данных, использование носителя ДУ + ГС в 2–3 раза превосходит в произ-водительности катализаторы на основе ак-тивированных углей (несмотря на разли-чие в удельной поверхности более чем на порядок). Это свидетельствует в пользу преимущественной сорбции активного компонента катализатора — восстано-вленных частиц металлической платины или палладия на внешней поверхности угле-родсодержащего носителя. Выбор угле-родного носителя и активного компонента катализатора — металлов платиновой группы — обусловлен агрессивным харак-тером реакционной среды синтеза — вод-ного раствора серной кислоты. В связи с этим проблематичным представляется ис-пользование цинка в составе катализатора.

Помимо катализатора Pt/C в работах [17, 18] предлагается использовать в каче-стве катализатора 2.5 % Pt на алюмосили-кате. Этот катализатор, по мнению авто-ров, позволит в совокупности увеличить производительность реактора синтеза

ГАС на 50–70% при значительном умень-шении его объема. Однако, пока не ясно, выдержит ли этот катализатор жесткие условия синтеза ГАС (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и регенера-ции катализатора (HCl + HNO<sub>3</sub>).

Разработан новый катализатор Pt/C на основе углеродной ткани, на которую переносным методом нанесены нанодис-персные частицы платины, полученные электро-конденсационным методом в орга-нической жидкой фазе. Катализатор полу-чают, используя три технологических ста-дии:

1. Получают углеродную ткань по спо-собу и на оборудовании, подробно описан-ных в патентах [19, 20] путем обработки исходного целлюлозного волокнистого ма-териала катализатором — раствором, со-держащим гидроортофосфат аммония, хлорид аммония и хлористый натрий, с по-следующей сушкой целлюлозного волок-нистого материала, его терморелаксацией, карбонизацией и графитизацией при повы-шенной температуре. В качестве исход-ного целлюлозного волокнистого

материала используют материал, содержащий в своем составе химические элементы в количестве (ppb,  $1 \times 10^{-9}$  г/г): мышьяк 15–60; свинец 200–1000; кадмий 15–250; хром 50–250; кобальт 15–100; медь 100–1200; никель 20–250; ртуть 0.002–0.1. Сушку проводят при температуре 150–170 °С с последующей терморелаксацией при температуре 180–195 °С, карбонизацией до конечной температуры 700 °С и графитизацией при температуре 2200–2500 °С.

Оборудование для получения углеродной ткани состоит из следующих основных элементов:

- стенов для установки рулонов исходной целлюлозной ткани, карбонизированной ткани и углеродной ткани после графитизации;

- подающих устройств, предназначенных для транспортирования и протяжки ткани по линии подготовки, карбонизации и графитизации;

- ванны сапожкового типа, предназначенной для обработки ткани в растворах и в качестве накопителя ткани между агрегатами;

- печей шахтного типа для сушки и пропарки ткани после обработки ее в растворах и на стадии окончательной сушки;

- печи карбонизации шахтного типа, предназначенные для проведения процесса карбонизации при температуре 700 °С;

- печи графитизации, предназначенные для получения графитизированной ткани путем высокотемпературной обработки карбонизированной ткани;

- системы очистки воздуха;

- парогенераторы.

2. Высокодисперсные частицы платины получают электроконденсационным методом по известной методике с использованием известных устройств [21–29], суть которого заключается в пропускании высокочастотного электрического тока

(частота 800–1000 кГц, напряжение 600–900 В) между платиновыми электродами и крупными частицами металлической платины, помещенными в органическую жидкую фазу. Процесс протекает в электроконденсационной ячейке, конструктивно выполненной в виде специального реактора. Основные принципы работы и автоматического управления реактором для получения золь нанодисперсной платины заключаются в следующем. В реактор помещают крупные частицы платины, вводят органическую жидкую фазу и через электроды пропускают высокочастотный ток. Напряжение и частоту регулируют с помощью искрового генератора таким образом, чтобы в зоне получения золь нанодисперсной платины постоянно поддерживался «тлеющий» искровой разряд. Наличие тлеющего искрового разряда постоянно регистрируют специальным блоком искрового генератора. При исчезновении «тлеющего» искрового разряда автоматически включается электропривод, соединенный с вращающимся перфорированным электродом, который начинает плавно вращать этот электрод, чередуя вращение по и против часовой стрелки. В результате этого вращения крупные частицы платины перемещаются до тех пор, пока не восстановится режим «тлеющего» искрового разряда. Если этот режим не устанавливается через определенное время, система автоматического управления отключает искровой генератор и требует дополнительного введения крупных частиц платины.

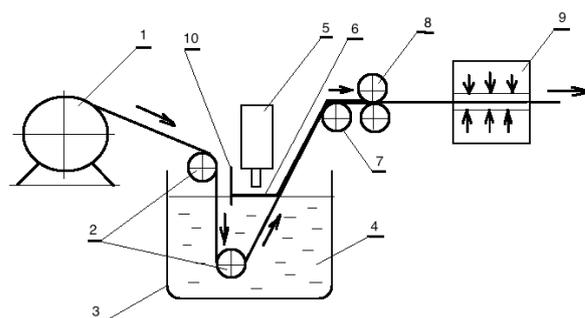
В процессе работы искрового генератора в жидкой фазе между электродами и частицами платины, помещенными на дно реактора, создается незатухающий «тлеющий» искровой разряд. В искровом канале возникает высокая температура (около 10000 °С), что приводит к испарению металла в ограниченном объеме (образование

т. н. «газового пузыря»). Последующее резкое понижение температуры «газового пузыря» за счет его контакта с органической жидкой фазой приводит к конденсации металлического пара с образованием золя платины, имеющего субмикронный размер частиц (10–50 нм) и высокую удельную поверхность — до 300 м<sup>2</sup>/г.

Из крупных частиц платины, помещенных на дно реактора, можно получать нанодисперсные частицы платины многократно. В процессе работы искрового генератора электроды не разрушаются. Частицы нанодисперсной платины агрегативно устойчивы и не оседают на дно реактора. Агрегативную устойчивость можно повысить введением специальных добавок, например, 1-додекантиола или полиэтиленгликоля. Обычно процесс получения нанодисперсных частиц платины проводят в токе инертного газа (азот, аргон).

3. Катализатор Pt/C на углеродной ткани готовят переносным методом с использованием технологии Ленгмюра–Блоттета — одним из наиболее перспективных инструментальных методов, позволяющим формировать молекулярные монослои на поверхности жидкости и производить на их основе сборку пленочных структур на твердых поверхностях [30–32]. Графитизированную ткань с помощью специальных валков погружают в ванну с водой (или водным раствором), как это показано на рисунке 3. На водную поверхность ванны помещают из специального дозирующего устройства тонкий слой (монослой) органической жидкой фазы, не смешивающейся с водой и содержащей нанодисперсные частицы платины. С помощью приемного валика перемещают слой графитизированной ткани с такой скоростью, чтобы обеспечить нанесение монослоя на ее поверхность. Скорость вращения приемного валика связана со

специальным дозирующим устройством, обеспечивающим нанесение равномерного покрытия графитизированной ткани. После нанесения покрытия углеродная ткань с нанесенными наночастицами платины проходит отжим и термофиксацию. При необходимости процесс может быть повторен. Пары органической фазы со стадии термофиксации улавливают, конденсируют и повторно используют в процессе (на рисунке 3 не показано).



**Рисунок 3** — Принципиальная технологическая схема получения Pt/C катализатора на углеродной ткани переносным методом. 1 — углеродная ткань после стадии графитизации; 2 — специальные валки; 3 — ванна; 4 — вода (водный раствор); 5 — дозирующее устройство; 6 — органическая жидкая фаза; 7 — приемный валик; 8 — стадия отжима; 9 — стадия термофиксации; 10 — перегородка.

## Выводы

По результатам проведенного в работе исследования можно сделать следующие основные выводы:

1. Проанализированы стадии синтеза и регенерации катализатора Pt/C, используемого в производстве гидросиламинсульфата гидрированием водородом NO в водном растворе серной кислоты.

2. Дана оценка роли поверхности углеродного носителя в активности и селективности катализатора и подробно описана регенерация Pt/C.

3. Приведены примеры использования комплексообразователей для снижения доли процессов, отравляющих катализатор.

Предложен новый катализатор Pt/C на основе углеродной ткани, на которую переносным методом с использованием технологии Ленгмюра–Блотжетт нанесены нанодисперсные частицы платины, полученные электроконденсационным методом в органической жидкой фазе. Описана технология получения этого катализатора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Герасименко В. И., Огарков А. А., Ардамаков С. В. и др. Технологические аспекты синтеза гидроксилсульфата. *Российский химический журнал*. 2006, Т. 50, № 3, С. 64–71.
- [2]. Tauszik G. R., Crocetta P. Production of Hydroxylamine from Nitrogen Oxide. *J. Appl. Catal*, 1985, vol. 17, pp. 1–21.
- [3]. Patent USA 3996165. Process for Preparing Platinum Metal Catalysts. IPC B01J 23/42, B01J 38/68, C01B 21/14. El-Ghatta Hussain, Forrer Johann Karl. Publication 07.12.1976.
- [4]. Патент РФ 2530001. Платиновый катализатор, способ его приготовления, способ его регенерации и способ получения сульфата гидроксилamina. МПК B01J 23/42, C01B 21/14, B01J 37/03, B01J 38/68. А. Н. Бобровская, П. А. Симонов, В. А. Бобрин, и др. Оpubл. 10.10.2014, БИ № 28.
- [5]. Патент РФ 2065326. Катализатор для синтеза гидроксилamina. МПК B01J 23/42, C01B 21/14, B01J 23/42. В. А. Семиколонов, Г. В. Плаксин. Оpubл. 20.08.1996.
- [6]. Бобровская А. Н., Симонов П. А., Квон Р. И., и др. Получение сульфата гидроксилamina гидрированием NO на катализаторах Pt/графит: II. Влияние условий осуществления реакции и физико-химического состояния катализатора на выход продукта. *Катализ в промышленности*, 2019, Т. 19, № 4, с. 275–288.  
DOI: 10.18412/1816-0387-2019-4-275-288
- [7]. Patent USA 5120699. Platinum-on-Grafphte Catalysts and the Use Thereof. IPC C01B 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, B01J 38/68, Franz-Josef Weiss, Hugo Fuchs, Werner Steigleiter, et al. Publication 09.06.1992.
- [8]. Patent USA 6083468. Method of Manufacturing a Hydrogenation Catalyst. IPC C01B 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, B01J 38/68. Daniele Heineke, Gunther Achhammer, Heinz-Walter Schneider, Alfred Thome. Publication 04.07.2000.
- [9]. Patent USA 3060133. Production and Regeneration of Platinum Carrier Catalysts for the Synthesis of Hydroxylamine from Nitric Oxide and Hydrogen. IPC B01J 23/42, C01B 21/14, B01J 37/03. Jockers Kurt, Vaier Hermann. Publication 23.10.1962.
- [10]. Patent USA 5236685, Preparation of Hydroxylamine Salts. IPC C01B 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, Hugo Fuchs, Franz-Josef Weiss, Josef Ritz. Publication 17.08.1993.
- [11]. Patent USA 4889704. Preparation of Hydroxylamine Salts. IPC C01B 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, Hugo Fuchs, Franz-Josef Weiss, Josef Ritz. Publication 04.07.1989.
- [12]. Polizzi S., Benedetti A., Tagherazzi G., et al. Hydroxylamine production via hydrogenation of nitric oxide in aqueous sulfuric acid catalyzed by carbon supported platinum. *J. of Catalysis*, 1987, vol. 106, p. 494.
- [13]. Патент РФ 275053. Способ получения солей гидроксилamina. МПК C01B

- 21/14. Н. В. Куликова, М. И. Темкин, Н. Н. Саводник, и др. Оpubл. 03.07.1970, БИ № 22.
- [14]. Патент РФ 2287481. Способ получения гидроксиламинсульфата. МПК С01В 21/14. В. И. Герасименко, А. А. Огарков, С. В. Ардамаков и др. Оpubл. 20.11.2006, БИ № 32.
- [15]. Патент РФ 1214584. Способ получения гидроксиламинсульфата, МПК С01В 21/14. И. А. Юрша, Г. В. Турунцев, В. В. Ходневский и др. Оpubл. 28.02.1986.
- [16]. Патент РФ 422441. Катализатор для получения солей гидроксилamina, МПК В01J 23/40, В01J 21/18, С01В 21/14. Н. В. Кулькова, В. Л. Лопатин, Л. П. Левченко, и др. Оpubл. 05.04.1974.
- [17]. Мукалин К. В. Реактор синтеза гидроксиламинсульфата. *Катализ в промышленности*, 2007, № 6, с. 25–29.
- [18]. Кулькова Н. В., Саводник Н. Н., Дохолов Д. М., и др. Каталитическая активность платины в реакции гидрирования окиси азота. *Кинетика и катализ*, 1969, № 3, с.686–687.
- [19]. Патент РФ 2596752. Способ получения углеродных волокнистых материалов. МПК D01F 9/16. В. В. Живетин, М. В. Зайцев, А. В. Артемов. Оpubл. 16.03.2015, БИ № 25.
- [20]. Патент РФ 2645208. Устройство для получения углеродных волокнистых материалов. МПК D01F 9/16. В. В. Живетин, М. В. Зайцев, А. В. Артемов. Оpubл. 04.05.2017, БИ № 13.
- [21]. Патент РФ 750821. Способ получения металлических высокодисперсных катализаторов. МПК В01J 37/34, С07С 49/36. А. В. Артемов, О. И. Писаренко, 1977.
- [22]. Патент РФ 1102115. Реактор получения высокодисперсных металлов в жидких средах. МПК В01J 19/28.
- А. В. Артемов, М. Г. Ибрагимов, Б. Г. Тувальбаев, и др., 1984.
- [23]. Артемов А. В., Лунина М. А., Хачатурян А. А. Высокодисперсные металлы — эффективные катализаторы жидкофазных процессов. *Журнал прикладной химии*, 1985, № 3, с. 591–595.
- [24]. Артемов А. В. Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов. *Катализ в промышленности*, 2001, № 2, с. 18–23.
- [25]. Артемов А. В., Жильцов В. А., Крутяков Ю. Ф., и др. Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости. *Вопросы атомной науки и техники*, 2008, № 4, с.150–154.
- [26]. Артемов А. В., Кулыгин В. М., Переславцев А. В., и др. Многофазный катализ с использованием наночастиц металлов, полученных электрическим разрядом в жидкости. *Катализ в промышленности*, 2011, №5, с. 34–44.
- [27]. Artemov A. V., Kulygin V. M., Pereslavtsev A. V., et. al. Catalysis Using Metal Nanoparticles Prepared via an Electric Discharge in a Liquid. *Catalysis in Industry*. 2012, vol. 4, № 1, pp. 51–587.
- [28]. Патент РФ 2437741. Способ получения нанодисперсных металлов в жидкой фазе. МПК В22F 9/14, В82В 3/00. А.В. Артемов, В.А. Жильцов, Ю.А. Крутяков, и др.. Оpubл. 27.12.2011, БИ № 36.
- [29]. Патент РФ 2430999. Устройство для получения высокодисперсных металлов в жидкой фазе. МПК С25С 7/00, В82В 3/00. А. В. Артемов, В. А. Жильцов, Ю. А. Крутяков, и др. Оpubл. 10.10.2011, БИ № 28.
- [30]. Lehn J. M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. *Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH*, 1995, p. 125–158.

[31]. Molecular Engineering for Advanced Materials. / Eds. Becher J., Schamburg K. *NATO ASI Series, Series C: Math. and Phys. Sci.*, 1995, P. 68-92.

[32]. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки. *Успехи физических наук*, 1988, Т. 155, № 3, с. 443–480.

**Артемов Арсений Валерьевич** — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Российская сФедерация, 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).

# Catalysts for the synthesis of hydroxylamine sulfate by hydrogenation of nitric oxide (II) with hydrogen in sulfuric acid

A. V. Artemov<sup>\*,1</sup>, M. V. Dubanov<sup>\*\*</sup>, S. V. Ardamakov<sup>\*\*\*</sup>

*\* 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 stages of synthesis and regeneration of the Pt/C catalyst used in the production of hydroxylamine sulfate by hydrogenation with NO in an aqueous solution of sulfuric acid are analyzed. The role of the surface of the carbon support in the activity and selectivity of the catalyst is evaluated. Pt/C regeneration is described in detail. Examples of the use of complexing agents to reduce the proportion of processes that poison the catalyst are given. A new Pt/C catalyst based on a carbon fabric on which nanodispersed platinum particles obtained by the electro-condensation method in an organic liquid phase are deposited by a transfer method is proposed. The preparation of this catalyst using the Langmuir–Blotgett technology is described.

## Keywords

Hydroxylamine sulfate, synthesis, catalysts, catalyst regeneration, modifying additives, portable method, Langmuir-Blotgett technology.

---

## REFERENCES

- [1]. Gerasimenko V. I., Ogarkov A. A., Ardamakov S. V. et al. *Tekhnologicheskie aspekty sinteza gidroksila-min-sul'fata* [Technological aspects of the synthesis of hydroxylamine sulfate]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal]. 2006, vol. 50, № 3, pp. 64–71. (In Russ.)
- [2]. Tauszik G. R., Crocetta P. Production of Hydroxylamine from Nitrogen Oxide. *J. Appl. Catal*, 1985, vol. 17, pp. 1–21.
- [3]. Patent USA 3996165. Process for Preparing Platinum Metal Catalysts. IPC B01J 23/42, B01J 38/68, S01V 21/14. El-Ghatta Hussain, Forrer Johann Karl. Publication 07.12.1976.
- [4]. Patent RF 2530001. Platinovyy katalizator, sposob ego prigotovleniya, sposob ego regeneratsii i sposob polucheniya sul'fata gidroksilamina [Platinum catalyst, method for its preparation, method for its regeneration and method for producing hydroxylamine sulfate]. IPC B01J 23/42, S01V

---

<sup>1</sup> *Corresponding author:*

*Email: arsenyart@icloud.com*

- 21/14, B01J 37/03, B01J 38/68. A. N. Bobrovskaya, P. A. Simonov, V. A. Bobrin, et al. Publ. 10.10.2014, BI № 28. (In Russ.)
- [5]. Patent RF 2065326. Katalizator dlya sinteza gidroksilamina [Catalyst for the synthesis of hydroxylamine]. IPC B01J 23/42, C01B 21/14, B01J 23/42. V. A. Semikolenov, G. V. Plaksin. Publ. 20.08.1996. (In Russ.)
- [6]. Bobrovskaya A .N., Simonov P. A., Kvon R. I., et al. Poluchenie sul'fata gidroksilamina gidrirovaniem NO na katalizatorakh Pt/grafit: II. Vliyanie usloviy osushchestvleniya reaktsii i fiziko-khimicheskogo sostoyaniya katalizatora na vykhod produkta. [Synthesis of hydroxylamine sulfate via NO hydrogenation on Pt/graphite catalysts: II. Influence of the reaction conditions and physicochemical state of the catalyst on the product yields]. Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in industry], 2019, vol. 19, № 4, pp. 275–288. (In Russ.) DOI: 10.18412/1816-0387-2019-4-275-288
- [7]. Patent USA 5120699. Platinum-on-Graphite Catalysts and the Use Thereof. IPC S01V 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, B01J 38/68, Franz-Josef Weiss, Hugo Fuchs, Werner Steigleiter, et al. Publication 09.06.1992.
- [8]. Patent USA 6083468. Method of Manufacturing a Hydrogenation Catalyst. IPC S01V 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, B01J 38/68. Daniele Heineke, Gunther Achhammer, Heinz-Walter Schneider, Alfred Thome. Publication 04.07.2000.
- [9]. Patent USA 3060133. Production and Regeneration of Platinum Carrier Catalysts for the Synthesis of Hydroxylamine from Nitric Oxide and Hydrogen. IPC B01J 23/42, S01V 21/14, B01J 37/03. Jockers Kurt, Vaier Hermann. Publication 23.10.1962.
- [10]. Patent USA 5236685, Preparation of Hydroxylamine Salts. IPC S01V 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, Hugo Fuchs, Franz-Josef Weiss, Josef Ritz. Publication 17.08.1993.
- [11]. Patent USA 4889704. Preparation of Hydroxylamine Salts. IPC S01V 21/14, B01J 23/42, B01J 37/03, Hugo Fuchs, Franz-Josef Weiss, Josef Ritz. Publication 04.07.1989.
- [12]. Polizzi S., Benedetti A., Tagherazzi G., et al. Hydroxylamine production via hydrogenation of nitric oxide in aqueous sulfuric acid catalyzed by carbon supported platinum. J. of Catalysis, 1987, vol. 106, p. 494.
- [13]. Patent RF 275053. Sposob polucheniya soley gidroksilamina [Process for the production of hydroxylamine salts]. IPC S01V 21/14. N. V. Kulikova, M. I. Temkin, N. N. Savodnik, et al. Opubl. 03.07.1970, BI № 22. (In Russ.)
- [14]. Patent RF 2287481. Sposob polucheniya gidroksilaminsul'fata [Method for producing hydroxylamine sulfate]. IPC S01V 21/14. V. I. Gerasimenko, A. A. Ogarkov, S. V. Ardamakov et al. Opubl. 20.11.2006, BI № 32.
- [15]. Patent RF 1214584. Sposob polucheniya gidroksilaminsul'fata [Method for producing hydroxylamine sulfate], IPC S01V 21/14. I. A. Yursha, G. V. Turuntsev, V. V. Khodnevskiy et al. Publ. 28.02.1986.
- [16]. Patent RF 422441. Katalizator dlya polucheniya soley gidroksilamina [Catalyst for the production of hydroxylamine salts], IPC B01J 23/40, B01J 21/18, S01V 21/14. N. V. Kul'kova, V. L. Lopatin, L. P. Levchenko, et al. Publ. 05.04.1974. (In Russ.)
- [17]. Mukalin K. V. Reaktor sinteza gidroksilaminsul'fata [Reactor for the synthesis of hydroxylamine sulfate]. Kataliz v

promyshlennosti [Catalysis in industry], 2007, № 6, pp. 25–29. (In Russ.)

[18]. Kul'kova N. V., Savodnik N. N., Dokholov D. M., et al. Kataliticheskaya aktivnost' platiny v reaktsii gidrirovaniya okisi azota [Catalytic activity of platinum in the reaction of nitric oxide hydrogenation]. Kinetika i kataliz [Kinetics and catalysis], 1969, № 3, pp. 686–687. (In Russ.)

[19]. Patent RF 2596752. Sposob polucheniya uglerodnykh voloknistykh materialov [Method for obtaining carbon fiber materials]. IPC D01F 9/16. V. V. Zhivetin, M. V. Zaytsev, A. V. Artemov. Publ. 16.03.2015, BI № 25. (In Russ.)

[20]. Patent RF 2645208. Ustroystvo dlya polucheniya uglerodnykh voloknistykh materialov [Device for producing carbon fiber materials]. IPC D01F 9/16. V. V. Zhivetin, M. V. Zaytsev, A. V. Artemov. Publ. 04.05.2017, BI № 13. (In Russ.)

[21]. Patent RF 750821. Sposob polucheniya metallicheskiykh vysokodispersnykh katalizatorov [Method for obtaining metal highly dispersed catalysts]. IPC B01J 37/34, C07C 49/36. A. V. Artemov, O. I. Pisarenko, 1977. (In Russ.)

[22]. Patent RF 1102115. Reaktor polucheniya vysokodispersnykh metallov v zhidkikh sredakh [Reactor for obtaining highly dispersed metals in liquid media]. IPC B01J 19/28. A. V. Artemov, M. G. Ibragimov, B. G. Tuval'baev, et al., 1984. (In Russ.)

[23]. Artemov A. V., Lunina M. A., Khachatryan A. A. Vysokodispersnyye metally — effektivnyye katalizatory zhidkofaznykh protsessov [Highly dispersed metals are effective catalysts for liquid-phase processes]. Zhurnal prikladnoy khimii [Journal of Applied Chemistry], 1985, № 3, pp. 591–595. (In Russ.)

[24]. Artemov A. V. Novye vysokoeffektivnyye katalizatory zhidkofaznykh okislitel'nykh protsessov [New

high-performance catalysts for liquid-phase oxidation processes]. Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in industry], 2001, № 2, pp. 18–23. (In Russ.)

[25]. Artemov A. V., Zhil'tsov V. A., Krutyakov Yu. F., et al. Poluchenie nanorazmernykh metallov elektricheskimi razryadom v zhidkosti [Obtaining nanoscale metals by electric discharge in a liquid]. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki [Questions of atomic science and technology], 2008, № 4, pp. 150–154. (In Russ.)

[26]. Artemov A. V., Kulygin V. M., Pereslavitsev A. V., et al. Mnogofaznyy kataliz s ispol'zovaniem nanochastits metallov, poluchennykh elektricheskimi razryadom v zhidkosti [Multiphase Catalysis Using Metal Nanoparticles Produced by Electric Discharge in a Liquid]. Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in industry], 2011, № 5, pp. 34–44. (In Russ.)

[27]. Artemov A. V., Kulygin V. M., Pereslavitsev A. V., et al. Catalysis Using Metal Nanoparticles Prepared via an Electric Discharge in a Liquid. Catalysis in Industry, 2012, vol. 4, № 1, pp. 51–587

[28]. Patent RF 2437741. Sposob polucheniya nanodispersnykh metallov v zhidkoy faze [Method for obtaining nanodispersed metals in the liquid phase]. IPC B22F 9/14, B82B 3/00. A. V. Artemov, V. A. Zhil'tsov, Yu. A. Krutyakov, et al. Publ. 27.12.2011, BI № 36. (In Russ.)

[29]. Patent RF 2430999. Ustroystvo dlya polucheniya vysokodispersnykh metallov v zhidkoy faze [Device for obtaining highly dispersed metals in the liquid phase]. IPC C25C 7/00, B82B 3/00. A. V. Artemov, V. A. Zhil'tsov, Yu. A. Krutyakov, et al. Publ. 10.10.2011, BI № 28. (In Russ.)

[30]. Lehn J. M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995, p. 125–158.

[31]. Molecular Engineering for Advanced Materials. / Eds. Becher J., Schamburg K. NATO ASI Series, Series C: Math. and Phys. Sci, 1995, pp. 68–92.

[32]. Blinov L. M. Lengmyurovskie plenki [Langmuir films]. Uspekhi fizicheskikh nauk [Advances in the physical sciences], 1988, vol. 155, № 3, pp. 443–480.

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

**Dubanov 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:**

Катализаторы синтеза гидроксиламинсульфата гидрированием оксида азота (II) водородом в серной кислоте / А. В. Артемов, М. В. Дюбанов, С. В. Ардамаков // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 3(5). С. 57 – 75.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-3(5)-57-75

**Please cite this article as:**

Artemov A. V., Dubanov M. V., Ardamakov S. V. Catalysts for the synthesis of hydroxylamine sulfate by hydrogenation of nitric oxide (II) with hydrogen in sulfuric acid. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 3(5), pp. 57 – 75.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-3(5)-57-75