

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго- ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему Оптимизация процесса получения оксида азота для синтеза сульфата
гидроксиламина на производстве капролактама ПАО «Куйбышевазот»

Обучающийся

Затоцаев А.С.

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Чариков Ю.В.

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Аннотация

Выпускная квалификационная работа посвящена оптимизации процесса получения оксида азота для синтеза сульфата гидроксилamina на производстве капролактама ПАО "Куйбышевазот".

Выпускная квалификационная работа изложена на 53 страницах, состоит из введения, анализа производства, экспериментальной и расчетной частей, включает 4 рисунка, 4 таблиц, 25 источников используемой литературы из них 5 иностранных источников.

Объектом исследования в данной выпускной квалификационной работе является процесс конверсии аммиака с получением оксидов азота.

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация процесса получения оксида азота для синтеза сульфата гидроксилamina.

Задачи работы: провести теоретический анализ, проанализировать существующую схему, рассчитать материальный и тепловой баланс, а также произвести конструктивный расчёт аппарата.

Abstract

The final qualifying work is devoted to optimizing the process of obtaining nitric oxide for the synthesis of hydroxylamine sulfate in the production of caprolactam at Kuibyshevazot PJSC.

The final qualifying work is presented on 53 pages, consists of an introduction, a literature review, experimental and computational parts, includes 4 figures, 4 tables, 25 sources of used literature, including 5 foreign sources.

The object of research in this final qualification work is the process of ammonia conversion with the production of nitrogen oxides.

The purpose of the final qualification work is to optimize the process of obtaining nitric oxide for the synthesis of hydroxylamine sulfate.

Tasks of the work: to carry out a theoretical analysis, analyze the existing scheme, calculate the material and heat balance, and also make a constructive calculation of the apparatus.

Содержание

Введение.....	5
1 Аналитическая часть.....	6
1.1 Общая характеристика предприятия ПАО «КуйбышевАзот»	6
1.2 Производимая продукция на предприятии «КуйбышевАзот»	7
1.3 Характеристика производства гидроксиламин сульфата	9
1.4 Характеристика сырья, материалов и продуктов	12
1.5 Химизм процесса окисления аммиака	14
2 Технологическая часть	16
2.1 Описание технологии синтеза гидроксиламинсульфата	16
2.2 Описание технологии синтеза гидроксиламинсульфата	22
2.3 Обзор патентной информации.....	29
3 Расчетная часть.....	33
3.1 Материальный баланс	33
3.2 Тепловой баланс.....	40
3.3 Конструктивный расчет	43
Заключение	47
Список используемой литературы и используемых источников	48
Приложение А	51
Приложение Б.....	52
Приложение В	53

Введение

Гидроксиламинсульфат был открыт в 1895 году немецким химиком Германом Траубом. Он был первоначально использован в качестве редуцирующего агента в органической химии, а затем был применен в производстве гидразина, гидроксиламиновой кислоты и других продуктов. Производство гидроксиламинсульфата началось в конце 19 века и с тех пор стало важным компонентом в различных отраслях промышленности, таких как производство красителей, фармацевтики, пластмасс и многих других.

Гидроксиламинсульфат является востребованным сырьевым компонентом в химической промышленности и используется во многих областях, таких как:

- химическая промышленность: гидроксиламинсульфат используется в качестве реагента при производстве различных химических соединений, таких как гидразин, оксимы и амиды;
- фармацевтическая промышленность: гидроксиламинсульфат используется в качестве реагента при синтезе некоторых лекарственных препаратов;
- водоочистка: гидроксиламинсульфат используется для удаления из воды хлора и других окислителей.

Объектом исследования является стадия конверсии аммиака для дальнейшего получения гидроксиламинсульфата на ПАО «КуйбышевАзот».

Так как на предприятии планируются расширение номенклатуры выпускаемой продукции и открытие производства кристаллизованного гидроксиламинсульфата, то на его производство требуется увеличить нагрузку по нитрозным газам. Эта задача может быть решена за счет интенсификации процесса окисления аммиака. Он проходит в проточном реакторе, снабженном каталитическими сетками. Изменение его конструкции может привести к повышению производительности установки по основному целевому продукту.

1 Аналитическая часть

1.1 Общая характеристика предприятия ПАО «КуйбышевАзот»

ПАО «КуйбышевАзот» находится в Самарской области в городе Тольятти, Центральный район. Это один из основных и крупных химических заводов России.

Завод работает в нескольких направлениях. На заводе проходит производство и продажа химических веществ, таких как: капролактамы, циклогексанон, циклогесан, полиамиды, технические нити и кордные ткани, а также инженерные пластики. Из неорганической химии производят и продают аммиак, азотные удобрения и технологические газы. Полный список производимой продукции состоит из более 20 видов разных веществ и материалов. Завод имеет развитую транспортную и энергетическую инфраструктуры, а также собственную проектно-ремонтную службу.

«ОАО «КуйбышевАзот» входит в десятку самых крупных производителей капролактама по всему миру. А в России занимает первое место по объему производства. В 2003-2004 годах завод завершил один из крупнейших проектов. Завод реализовал проект по организации переработки собственного капролактама. Также завод построил производственный комплекс по выпуску полиамида-6, не имеющего аналогов во всей России. Доля завода по производству полиамида-6 составляет 21% от общего производства по всей стране. ОАО «КуйбышевАзот» - единственное предприятие, которое производит высокопрочную техническую нить и кордную ткань на основе этой нити. По производству аммиака и азотных удобрений завод входит в десятку крупнейших предприятий отечественного производства удобрений. Завод производит 5% от общего производства азотных удобрений по всей стране, а также 45,9% сульфата аммония. Большой технический потенциал позволяет компании занимать лидирующие места в производстве капролактама по всей России» [1].

На заводе работает 5100 сотрудников, из них 4450 человек работают посменно, а 1050 - только в дневную смену.

Структуры входящие в состав завода:

- основные цеха производства, на которых происходит производство продукции;
- вспомогательные цеха: транспортные, ремонтные и прочие инженерные предприятия, а также пищевой корпус, пожарная и медицинские части;
- административные отделы.

Все предприятия устроены по техническому регламенту и административным требованиям процессов и производства. Учитываются санитарно-гигиенические требования, учитывается количество и квалификация работников предприятия.

Бытовые службы оформлены согласно требованиям законодательства. В каждом цеху оборудованы места для отдыха работников. Работники доставляются до своих рабочих мест с помощью транспорта компании.

1.2 Производимая продукция на предприятии «КуйбышевАзот»

Капролактамы: «ГОСТ 7850-86. Перманганатное число не менее 10000. Перманганатное число 4. Содержание летучих оснований не должно превышать $0,4 \pm 10$ ммоль/кг; t кристаллизации - не менее 68,8 С. Используется в производстве синтетических волокон, полиамидных смол и инженерных пластмасс» [15].

Сульфат аммония: ТУ 113-03-10-18-91. Массовая доля азота не менее 21%. Используется как азотное удобрение.

Аммиак жидкий технический: ГОСТ 6221-90. Массовая доля аммиака не менее 99,6%. Может использоваться для производства азотной кислоты, карбамида, аммиачной селитры, комплексных минеральных удобрений, в качестве удобрения и для охлаждения.

Удобрения азотные жидкие: (КАС) ТУ 113-03-629-90. Массовая доля азота 28%, 30%, 32%.

Циклогексанон технический: ГОСТ 24615-81. Содержание циклогексанона не менее 99,7% по массе. Используется в органическом синтезе как растворитель.

Циклогексан технический: ГОСТ 14198 - 78. Массовая доля примесей, не более 0,1%. Он используется для получения изомеров химических волокон и используется в качестве растворителя.

Капролон В (полиамид 6 блок): ТУ 6-05-988-87. Он используется в качестве конструкционного материала при изготовлении механических компонентов.

Полиамид-6: ГОСТ 6-06-С9-93. Условная вязкость 2,4-3,6, возможна до 4,0. Применяется в производстве инженерных пластиков, пищевой фольги, текстиля, технических нитей и кордных тканей.

Полиамид-6 вторичный: ТУ 6-13-3-88. Условная вязкость 2,4-3,4. Массовая доля извлекаемого вещества не более 3%. Влажность не более 3% по массе. Применяется в неответственных целях при изготовлении конструкционных и фасонных деталей.

Техническая нить с высокой прочностью на растяжение: 94, 144, 187 текс с удельной растягивающей нагрузкой не менее 85 сН/текс. Используется для изготовления кордной ткани и резинотехнических изделий.

Кордная ткань: 30/302 КНТ, 22/222 КНТ. используется в качестве армирующего материала в шинной промышленности.

Аргон жидкий: ГОСТ 10157-79. Объемная доля аргона не менее 99,98%. Используется для сварки, резки и плавки металлов. При аффинаже металлов в металлургии.

Вода аммиачная техническая: ГОСТ 9-92. Массовая доля аммиака не менее 25%. Используется в сельском хозяйстве как азотное удобрение.

Масло ПОД рафинированное: ТУ 2433-016-00205311-99. Может использоваться в лакокрасочной промышленности, синтетических смолах и так далее.

Ингибитор коррозии для нефтедобычи ТУ 2458-003-00205311-95. Защитный эффект не менее 85%. Используется для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии.

Щелочные отходы производства капролактама: ТУ 113-03-488-84. Массовая доля натриевых солей органических составляет 18-36%. Применяется как ингредиент бетонных смесей, керамзита, гипса, при переработке угля, руды, песка для предотвращения смерзания и пыления.

Растворитель: СФПК ТУ 2433-017-00205311-99. Используется для изготовления ингибиторов коррозии, растворителей и другое.

Кислород технический жидкий и газообразный: ТУ 2114-004-00205311-96. Используется в технических целях.

Азот: ТУ 2114-037-00205311-2008. Содержание азота не менее 99,999% по объему. Применяется для создания инертной атмосферы при производстве, хранении и транспортировании легкоокисляемых продуктов в высокотемпературных процессах обработки металлов в качестве хладагента.

1.3 Характеристика производства гидроксиламин сульфата

Производство гидроксиламин сульфата является структурным подразделением предприятия, и входит в состав производства капролактама. Получение конечного продукта водного раствора сульфата гидроксиламина осуществляют путем прямого каталитического синтеза из водорода и чистого оксида азота в разбавленной серной кислоте.

Гидроксиламин сульфат ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$) представляет собой химическое соединение, состоящее из гидроксиламина (NH_2OH) и серной кислоты (H_2SO_4). Оно образуется в результате реакции между гидроксиламином и серной кислотой.

Гидроксиламин (NH_2OH) — бесцветное вещество с аммиачным запахом. Оно обладает свойствами как основания, так и кислоты, что позволяет ему проявлять амфотерные свойства. Гидроксиламин широко применяется в различных химических процессах, таких как синтез органических соединений, окислительные реакции и стабилизация смесей, содержащих газообразный аммиак.

Серная кислота (H_2SO_4) является одной из наиболее распространенных и важных химических соединений. Она обладает сильными кислотными свойствами и широко используется в промышленности для производства удобрений, пластмасс, кислотных аккумуляторов и других продуктов.

Гидроксиламин сульфат обладает коррозивными свойствами и может вызывать повреждение кожи, глаз и дыхательных путей. При работе с ним необходимо использовать защитные перчатки, защитные очки или маску, чтобы избежать контакта с кожей и глазами. Рекомендуется также работать в хорошо проветриваемых помещениях или использовать вытяжные системы.

Гидроксиламин сульфат может быть токсичным при вдыхании или попадании в организм через кожу. При работе с ним следует избегать вдыхания паров и контакта с кожей. Если вещество попадает на кожу, необходимо тщательно промыть затронутую область водой и обратиться за медицинской помощью при необходимости.

Гидроксиламин сульфат является огнеопасным веществом. При работе с ним следует избегать открытого пламени и источников зажигания. Хранение и использование гидроксиламина сульфата должно происходить в соответствии с правилами пожарной безопасности.

Гидроксиламин сульфат может проявлять реактивность с другими химическими веществами, поэтому необходимо избегать контакта с неподходящими материалами, которые могут вызывать реакции или аварии. Рекомендуется хранить гидроксиламин сульфат отдельно от других химических веществ.

Гидроксиламин сульфат обычно применяется как реагент в различных химических процессах. Он может использоваться в качестве окислителя, стабилизатора или ингибитора в различных реакциях, включая синтез органических соединений и анализ различных веществ. Он обычно находится в виде белых кристаллов или кристаллического порошка.

Гидроксиламин сульфат хорошо растворяется в воде. Растворы обладают кислыми свойствами из-за присутствия серной кислоты.

Гидроксиламин сульфат обладает относительно низкой температурой плавления и кипения. Он плавится при примерно 73-75 °С и кипит при примерно 110-115 °С

Гидроксиламин сульфат обладает амфотерными свойствами, то есть он может проявлять и кислотные, и основные свойства. Он может образовывать соли с кислотами и основаниями.

Гидроксиламин сульфат может участвовать в различных химических реакциях, включая окислительные и восстановительные реакции. Он может служить окислителем или восстановителем в органических синтезах и других процессах.

Гидроксиламин сульфат стабилен при обычных условиях хранения и использования. Однако, как и с любым химическим веществом, он должен храниться в плотно закрытых контейнерах, вдали от источников влаги и света, чтобы предотвратить разложение или потерю активности.

Технологический процесс производства сульфата гидроксиламина условно делится на следующие стадии:

- стадия 100 – разделение парокислородной конверсии аммиака с последующей конденсацией пара из газовой смеси и получением оксидов азота;
- стадия 300 – отделение синтеза ГАС (реакторное отделение);
- стадия 400 – отделение подготовки и регенерации катализатора;
- стадия 500 – отделение выдачи сырья и готовой продукции;
- стадия 600 – мокрый газгольдер оксида азота;

– стадия 700 – факельная установка.

Технологическая схема процесса производства 38 цеха приведена в приложениях А, Б и В.

1.4 Характеристика сырья, материалов и продуктов

Жидкий аммиак: «эмпирическая формула NH_3 . Представляет собой бесцветный газ с удушливым резким запахом. Массовая концентрация не более 2 мг/дм^3 , массовая доля воды $0,2\text{--}0,4 \%$. Поступает из цеха №11, корп.465 с давлением $17,4 \text{ кгс/см}^2$, температурой $0\text{--}140 \text{ С}$, используется для получения газообразного аммиака».

Кислород: эмпирическая формула O_2 . Концентрация не менее 98% . Он поступает из цеха №10 с давлением $3,3 \text{ кгс/см}^2$, температурой 300 С и используется для окисления аммиака в конверсионных реакторах.

Водород: эмпирическая формула H_2 . Бесцветный газ без вкуса и запаха. Газосодержание: объемная доля водорода - не менее 97% . Он поступает из блока восстановления ступени 300, корпус 912 с давлением $1,7\text{--}1,8 \text{ кгс/см}^2$, температурой 220 С , используется для дожигания избыточного кислорода в нитрозном газе после реакторов конверсии аммиака.

Химически опресненная вода: представляет собой прозрачную бесцветную дегазированную жидкость. Эмпирическая формула H_2O , рН - $7,0\div 7,5$. Поступает из цеха №40 с давлением 6 кгс/см^2 , температурой $20\text{--}300 \text{ }^\circ\text{С}$, используется для получения питательной воды котлов, для питания насосного оборудования к торцевым уплотнениям, и других технологических нужд.

Питательная вода котла: чистая, бесцветная, дегазированная жидкость, эмпирическая формула H_2O , рН - $8,5\div 9,5$. Поступает из деаэрационной установки цеха №38, корп.912 с давлением $24\text{--}25 \text{ кгс/см}^2$, температурой $102\text{--}1040 \text{ С}$, используется для обеспечения работы котлов-утилизаторов реакторов конверсии аммиака.

Природный газ: эмпирическая формула CH_4 . Это бесцветный газ, легче воздуха. Объемная доля метана в природном газе составляет 82÷98%. Он поступает из цеха №11 с давлением 3,7 кгс/см², температурой 340 С и используется для сжигания азотистых газов в факельной установке X-140.

Материалы:

- сетки платинородиевые с массовой долей платины 92,2-92,8%, родия 7,3-7,7% согласно СТО 00195200-013-2007 с изменениями 1,2,3;
- сетка катализаторная типа СКМН1, согласно ТУ 2175-001-59362543-2007;
- сетка, улавливающая тканая, тип ТЗ, сплав ПдН -5, согласно СТО 00195200-015-2007 с изменениями 1,2,3;
- катализатор серебряно-марганцевый ИК-3-12, КСЮ-5, согласно ТУ 6-68-169-00 с изменениями 1-4, ТУ 2178-013-29131036-2000.

Полупродукты:

- азотнокислый конденсат – бесцветная, прозрачная жидкость, кислого вкуса с неприятным запахом окислов азота. Состав (в массовых долях) АКК, выдаваемого в корпус 2080 и на стадию 200 для разбавления серной кислоты: HNO_3 – не более 0,5%; H_2O – остальное;
- состав (в массовых долях) АКК, выдаваемого в цех №5: HNO_3 – не более 10%; H_2O – остальное;
- перегретый водяной пар. Он поступает из цеха №40 с давлением 20-23,5 кгс/см², температурой 220-280°С и используется для обеспечения безопасности процесса конверсии аммиака.

Готовый продукт: Азотистые газы: «эмпирическая формула NO , NO_2 . Это газовая смесь красно-коричневых оксидов с неприятным запахом. Плотность воздуха 1,7. Массовая доля оксида азота не менее 93% по объему. Используется для получения сульфата гидроксиламина на 300 стадии цеха №38».

1.5 Химизм процесса окисления аммиака

«Процесс основан на парокислородной конверсии аммиака на платинородиевой сетке под давлением 4 кПа и при температуре 800-950 С с получением оксида азота» [2].

Процесс описывается уравнениями 1-3:



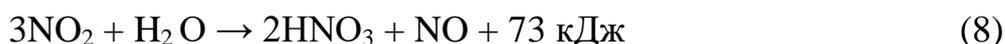
«Чтобы повысить скорость реакции, в нее добавляют избыток кислорода. Благодаря этому в образовавшемся оксиде азота избыточный кислород выжигается на серебряно-марганцевом катализаторе при температуре равной 400-450 С» [3].

Ниже приведены реакции дожигания 4-6:



«В качестве защитного компонента в исходной смеси чтобы снизить температуру реакции используют водяной пар. А также благодаря пару увеличивается нижний предел взрывчатости смеси и, конденсируется образуя слабую азотную кислоту с температурой не выше 40 С. Параллельно проходят процессы конденсации и охлаждения» [2].

Соответствующие реакции 7-9:





Окисление аммиака процесс каталитический. Обычно в качестве катализатора применяется платина или другие подходящие металлы. Аммиак и воздух подаются в реактор, где происходит окисление аммиака при наличии катализатора. Реакционная смесь должна быть хорошо смешана и поддерживаться при оптимальной температуре и давлении.

Аммиак (NH_3) является основным сырьем для получения гидроксиламина сульфата. Окисление аммиака является первым этапом превращения этого сырья в целевой продукт. Путем окисления аммиака с помощью воздуха образуются нитрозные газы, которые являются промежуточным продуктом в процессе получения гидроксиламина сульфата.

Параметры воздуха могут быть оптимизированы в зависимости от требований производства и доступности реагентов. Это позволяет находить баланс между эффективностью, экономичностью и безопасностью процесса.

Окисление аммиака является одной из ключевых стадий в технологической цепочке получения гидроксиламина сульфата. Управление этой стадией позволяет контролировать процесс и обеспечивать высокое качество и выход продукта.

Таким образом, процесс окисления аммиака играет важную роль в технологической цепочке получения гидроксиламина сульфата, обеспечивая исходное сырье, образование промежуточного продукта и управление реакциями для достижения целевого продукта. Увеличение производительности реактора окисления позволит увеличить производительность установки в целом.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологии синтеза гидроксиламинсульфата

«Полученный оксид азота промывают слабой азотной кислотой, чтобы удалить диоксид азота. «Среднее объемное соотношение аммиак:кислород в смеси, которое поступает в конверсию принято считать равным 1:1,35. А это, в свою очередь, слегка выше стехиометрического значения, которое равно 1:1,25. Уменьшение объемной доли кислорода приводит к снижению степени превращения аммиака, что в свою очередь приводит к наибольшему выделению оксида азота (II). А при увеличении объемной доли кислорода будет увеличиваться расход водорода при восстановлении избытка кислорода. При конденсации водяного пара будет увеличиваться выход азотной кислоты. Газовую смесь из пара, кислорода и аммиака приготавливают в смесителе инжекторного типа. Из-за механических загрязнений происходит инактивация катализатора. Поэтому катализатор, пар, кислород и аммиак очищают фильтрами» [1].

«Аммиак в виде газа из испарителя редуцируют при давлении 50-60 кПа. Объемный расход аммиака является главным значением при регулировании доли газообразных компонентов в смеси. Кислород поступает при давлении 0,2-0,3 МПа. Далее давление падает до 50-60 кПа. Объемный расход кислорода и давление в системе поддерживается автоматически. Водяной пар при давлении 2,0 МПа имеет температуру 220-260°C. Далее давление сбрасывается до 1,2 МПа и отправляется в реактор для нагревания каталитических сетей. Пар получают в деаэрационной установке из химически деионизированной воды, из которой заранее убирают растворенный кислород и расщепляют диоксид при температуре равной 102-104°C с выбросом 15-20 кПа. При строгом соблюдении соотношения аммиак:кислород:пар в заданных пределах определяют качество получаемого оксида азота (II)» [12].

«Реакция аммиака с кислородом проходит в реакторе, который представляет из себя вертикальный аппарат цилиндрической формы с коническими верхними и нижними частями. Катализаторы стоят в фланцевом соединителе корпуса. На внутренней стороне корпуса стоит решетка радиатора для защиты от перегрева. А под катализаторной сеткой установлен блок испарителя и паронагреватель, которые предназначены для использования выделений тепла в реакции. Нижние и верхние конусы реактора снаружи снабжены катушками, в которых пар подается на нагрев в предпусковой период» [11].

«После смешения смесь через распределительную решетку отправляется в верхнюю часть реактора. Дальше на платино-родиевые сетки, на которых протекает реакция окисления аммиака при температуре 800-950 °С. Получившиеся нитрозные газы проходят через испарительно-нагревательный блок и поступает в смеситель с температурой равной 280-320°С. Далее к нитрозным газам присоединяется водород. Объемный расход водорода поддерживается при помощи регулятора с зависимостью от объемного расхода аммиака. А отношение водород:аммиак определяется от объемной доли избыточного водорода, которые образовывается при производстве оксида азота, которая, в свою очередь, не должна превышать 0,5%. А конверсия аммиака должна быть не менее 94,6%» [15].

«Далее из смесителя смесь перетекает в реактор восстановления, чтобы удалить избыточный кислород. Там смесь проходит через слой серебряно-марганцевого катализатора. Процесс окисления аммиака осуществляется в реакторе Р-111, представляющем собой вертикальное цилиндрическое устройство с коническими верхом и днищем. В корпусе фланцевого соединителя находится сетчатый пакет, состоящий из платиновых сеток, малолатиновых сеток Termoschem и улавливающей палладиевой сетки). В верхней части реактора расположены запальное устройство, смотровые стекла, взрывные мембраны, работающие при давлении 0,04 МПа (0,4 кгс/см²). Работу механизма зажигания можно наблюдать визуально через очки. На

внутренней поверхности корпуса между фланцевыми разъемами расположен охлаждающий экран, служащий для защиты корпуса устройства от перегрева.» [18]

Под пакетом каталитической сетки находятся пакеты испарителя и пароперегревателя.

Верхний и нижний конусы устройства снаружи снабжены змеевиками, в которые подается пар для подогрева в предпусковой период.

«После смесителя С-110 газовая смесь поступает в верхнюю часть реактора, проходит через распределительную решетку и поступает на платинородиевые решетки, на которых протекает реакция окисления аммиака при температуре 800-950 °С. Образующиеся нитрозные газы обтекают блоки испарителя и пароперегревателя, предназначенные для утилизации теплоты реакции, и поступают в смеситель С-112 с температурой 250 - 320 °С, где к нитрозным газам добавляется водород. Расход водорода А..Е FIRC-104 поддерживается системой автоматически в зависимости от расхода аммиака в смесителе С-110. Соотношение водород:аммиак определяется объемной долей избыточного водорода, образующегося при производстве оксида азота, которая не может быть более 0,5%. Конверсия аммиака с кислородом должна быть не менее 94,6%. Из смесителя С-112 газовая смесь поступает в реактор Р-113, проходя сверху вниз через слой серебряно-марганцевого катализатора, на котором происходит связывание кислорода с водой при температуре 300-450 °С. Тепло реакции используется для нагрева питательной и оборотной воды в блоках экономайзера и испарителя, установленных в нижней части реактора Р-113. Реактор Р-111 обеспечивает регулирование температуры газа над сетками катализатора и температуры сеток катализатора; при максимальной температуре сетки 1050 °С секция останавливается автоматически. Схема блокировки обеспечивает автоматическое отключение подачи водорода в смеситель С-112 при снижении давления водорода до 100 кПа (1,0 кгс/см²) и прекращении подачи аммиака и кислорода в смеситель С-112. остановился. Азотистые газы из реактора Р-113 поступают в десорбер К-

111. Конденсат азотной кислоты из нижней части Т-111 (или насоса Н-120 А, Б) с растворенными окислами с азотом. Горячий азотистый газ дегазирует его при контакте с конденсатом азотной кислоты на поверхности уплотнения. Газообразный азот из десорбера К - 111 поступает в теплообменник Т - 111, в котором поддерживается температура 90-92 °С первой ступени конденсации паров воды за счет подачи циркулирующей воды с регулятором ТИРК-111.» [19]

Химообессоленная вода направляется из сети предприятия на аэрационную установку, которая используется для нагрева питательной воды до температуры 102-104 °С и удаления растворенных в воде углекислого газа и кислорода.

В состав газоотводного оборудования входят бак Е-100 со встроенным подогревателем, колонна газоотводная К-150, устанавливаемая непосредственно на баке газоотводной Е-150, предохранительное устройство Х-150, предназначенное для выпуска пара под давлением в атмосферу. . в деаэрационной емкости превышает допустимый предел, а в случае перелива вода из деаэрационной емкости переливается.

В бак Е-100 подается химообессоленная вода из сети предприятия. Во встроенный нагреватель бака Е - 100 подается пар давлением 0,5 - 0,6 МПа (5 - 6 кгс/см²). При 70 - 80 °С насос Н - 100 питает деаэрационную колонну К - 150.

В деаэрационной колонне частичная деаэрация химически обессоленной воды происходит за счет барботирования пара через слой воды на тарелке. Химообессоленная вода из деаэрационной колонны поступает в деаэратор Е-150.

Уровень в деаэрационной емкости поддерживается автоматически регулятором уровня ЛИРК-106.

Для подогрева воды до температуры 102 - 104 °С и окончательной деаэрации используют пар давлением 0,5 - 0,6 МПа (5 - 6 кгс/см²) и пар давлением 15 - 20 кПа (0,15 - 0,20 кгс/см²).

Давление 15 - 20 кПа (0,15 - 0,2 кгс/см²) в деаэрационной емкости поддерживается автоматически регулятором ПИРК - 109 путем подачи пара в паровое пространство деаэрационной емкости. Из бака деаэрации подогретая деаэрированная питательная вода котла поступает во всасывающий канал насоса Н - 124, кислотность регулируется рН-метром - КИ - 106. рН не ниже 8,5, поддерживается питающим питанием Н-насоса. 140 0,3 ÷ 0,5 % аммиачная вода из баков Е - 140 на подсос насоса Н - 124. Аммиачную воду получают в баке Е - 140 пропусканием газообразного аммиака при давлении 0,06 МПа (0,6 кгс/см²) химически обессоленной воды.

Питательный насос котла Н - 124 с давлением 2,2-3,0 МПа (22-30 кгс/см²) направляется в нижнюю часть барабана испарителя через пакеты экономайзеров реактора Р - 113, где поддерживается постоянный уровень.

Надежная работа системы парообразования обеспечивается десятикратной циркуляцией котловой воды по контуру: испарительный барабан И - 110, насос Н - 110 (1; 2), испарительные блоки, встроенные в аппараты Р - 111; Р - 113 - барабан испарителя Е - 110. Прекращение подачи или уменьшение расхода оборотной воды в контуре может привести к серьезному повреждению змеевиков испарителя.

При уменьшении расхода воды, циркулирующей перед испарителями, до 28 м³/ч срабатывает световая и звуковая сигнализация, при 26 м³/ч автоматически включается резервный насос Н-110, расход снижается. циркуляция воды со скоростью 24 м³/ч вызывает автоматическое отключение соответствующей линии 100 град.

Образующаяся в испарителях установок Р-111 и Р-113 пароводяная эмульсия поступает в барабан испарителя Е-110, где происходит разделение паровой и водяной фаз.

Пар, отделившийся от барабана-испарителя Е - 110, поступает в пароперегреватель контактного оборудования Р - 111, где через ПИРК нагревается до температуры 230 - 280 °С и давления 1,6 МПа (16 кгс/см²).

Регулирующий клапан 104 сбрасывается в паросборник при давлении 1,2 МПа (12 кгс/см²).

Для осуществления технологического процесса используют пар давлением 0,6 МПа (6 кгс/см²) и 20 кПа (0,2 кгс/см²), который получают восстановлением пара Р = 2,0 МПа (20 кгс/см²), Р = 1,2 МПа (12 кгс/см²) и Р = 0,6 МПа (6 кгс/см²) и автоматически поддерживаются клапанами ПКВ-110-4, ПКВ-108-7, ПКВ-109-4.

На байпасе клапана ПКВ-108-7, перед фильтрами Ф-110, установлена запорная арматура ХКА-100 для обеспечения аварийной продувки паром установок конверсии аммиака и технологического тракта при аварийной остановке. производства.

В целях предохранения охладителей реактора от перегрева, согласно планам, подача аммиака и кислорода в смеситель С-110 и подача водорода в смеситель С-112 будут прекращаться при отклонении следующих параметров:

- повышение давления в барабане испарителя Е - 110-1,9 МПа (19 кгс/см²)

- снижение уровня Е - 110 испарительного барабана до 30%

- снижение массового расхода пара через пароперегреватель до 2400 кг/ч.

В процессе работы холодильного оборудования постоянно происходит продувка из испарительного барабана Е-110 в продувочный сепаратор Е-153. Отсюда, после смешивания с водой, циркулирующей через расширитель Е-111, продувочная вода поступает в канализацию.

Степень продувки котла регулирует минерализацию котловой воды в допустимых пределах.

2.2 Описание технологии синтеза гидроксиламинсульфата

«Чтобы получить гидроксиламинсульфат, оксид азота (II) восстанавливают в разбавленной серной кислоте. Очень важным этапом является очистка серной кислоты. Ее очищают от примесей тяжелых металлов, которые могут катализировать разложение гидроксиламинсульфата, а также могут отравить катализатор. Чтобы очистить кислоту используют активный уголь. Адсорбция происходит при атмосферном давлении и температуре 43 С. И из кислоты на активном угле начинают адсорбироваться такие вещества как свинец, мышьяк, селен, ртуть и некоторые органические вещества» [12].

«Очень важно удалить диоксид серы из кислоты. Он является сильным каталитическим ядом, к тому же насыщенным кислородом. Диоксид серы окисляют до оксида серы (VI), а потом превращают в серную кислоту. Помимо этого, при удалении диоксида серы сильно снижается коррозионная способность серной кислоты. Это дает больше использовать технику, участвующую в данных процессах. Серную кислоту используют в концентрации равной 92-98%, которую в последствии разбавляют деионизированной холодной водой» [11].

«С помощью серной кислоты очищают активный уголь от пыли, железа, пригаров и прочих загрязнений. Очищение угля проходит в два этапа. Сначала очистка производится путем циркуляции скопившейся серной кислоты в течении 20-25 часов. Далее при подаче угля в очистные колонны образуется углеродная пыль и мелкие частицы. Их вымывают кислотой и потом частицы задерживаются на фильтрах. Во время вымывания загрязненное железо растворяется с помощью угля, а кислота приобретает коричневый окрас. На последнем этапе колонку наполняют чистой серной кислотой и выдерживают 4-8 часов» [12].

«Синтез гидроксиламинсульфата основывается на реакции каталитического восстановления оксида азота (II) в серной кислоте, которая разбавлена водородом. Реакция проходит при температуре от 35 С до 45 С и

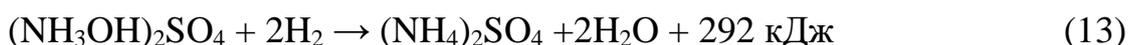
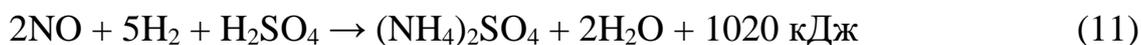
давлении равном 45-60 кПа и соотношении водород:азот 1,8:1. Платина, выделенная химическим путем из тонкодисперсного графита является катализатором. Процесс проходит в каскаде реакторов вместе с мешалкой. Каскад состоит примерно из 5 реакторов» [2].

В данной системе проходят реакции:

Основная, реакция 10:



Побочные, реакции 11-14:



«При повышении давления и температуры будет увеличиваться скорость реакции. Наиболее оптимальная температура равна 35-45 С. Если дальше повышать температуру, то это приведет к коррозии оборудования и каталитическому растворению токсичных металлов. Давление определяется по техническим характеристикам оборудования и по безопасным условиям процесса. Оксид азота (II) и водород добавляют в реакцию в большем объемном соотношении, чем стехиометрическое. При увеличении соотношения больше оптимального это будет приводить к образованию аммиака, а при уменьшении соотношения будет происходить образование оксида азота (I)» [2].

«При уменьшении свободной серной кислоты будет уменьшаться и скорость реакции водорода с оксидом азота (II). Если уменьшить концентрацию серной кислоты в растворе тогда начнется процесс разложения гидроксиламинсульфата и образование сульфата аммония и оксида азота (I).

Это будет сопровождаться уменьшением объемной доли водорода в отработанных газах. Поэтому водород дополнительно вводится чтобы предотвратить побочные реакции, понижающие содержание свободной серной кислоты. Так как оксид азота (II) восстанавливается на поверхности катализатора, скорость реакции будет ограничиваться скоростью поглощения газов кислотой, а также скоростью диффузии раствора. Данные факторы можно предотвратить, просто увеличив границу раздела фаз или же более интенсивно перемешивать реакционную массу. Важную роль играет содержание катализатора в процессе производства гидроксиламинсульфата. Чтобы обеспечить высокую скорость реакции и стабильность процесса концентрацию катализатора поддерживают в пределах 30-50 г/л» [2].

«При увеличении соотношения водород:оксид азота (II) реакция гидрирования будет протекать с повышенной скоростью. Но при этом будет ухудшаться селективность процесса, а скорость образования аммиака будет увеличиваться. Если снизить соотношение также снизится скорость реакции гидрирования и доля образующегося аммиака уменьшится. При этом оксид азота (I) будет быстрее образовываться. Если использовать свежий катализатор реакция образования гидроксиламинсульфата будет составлять 60% на выходе. Параллельно будет происходить побочная реакция с выходом аммиака 40%. В таком случае селективность катализатора будет равна 60%. Побочные реакции будут подавляться при частичном отравлении катализатора активными компонентами. В таком случае селективность катализатора повысится до 90-95%. Степень отравления катализатора зависит от нескольких факторов. Главным фактором является качество серной кислоты. Скорость активности катализатора зависит от объемного расхода серной кислоты, которая подается в каскад реакторов. При этом катализатор в каскаде будет частично заменяться регенерированным. При нормальных условиях использования катализатор заменяется каждые 2 или 3 недели» [1].

«Водород, который поступает на стадию синтеза гидроксиламинсульфата, фильтруют и восстанавливают при давлении 120-170

кПа. Далее водород поступает на стадию подготовки смеси. Очищенный водород смешивают с азотными газами, которые поступили со стадии парокислородной конверсии аммиака. При этом соблюдается объемное соотношение водород:оксид азота (II). Данная смесь транспортируется в реакторы каскада под давлением 60-120 кПа при температуре не более 40 С.» [13].

«Реактор представляет из себя вертикальный сосуд цилиндрической формы с эллиптическим дном, и снабженным мешалкой. Внутри реактора стоит катушка, а снаружи к холодной оборотной воде прикреплена рубашка из труб. Газовая смесь входит в реактор снизу через коллектор. Оксид азота восстанавливается в суспензии, при быстром перемешивании. Суспензия состоит водяного раствора катализатора и серной кислоты. В итоге, реакция проводится в каталитической трехфазной системе. Газы, которые не прореагировали (а это 50-70% водорода и до 18% оксида азота) проводят через сепаратор под давлением 10-60 кПа и поступают в коллектор газов» [14].

«Суспензия катализатора в водном растворе серной кислоты переходит из одного реактора каскада к другому. В таком случае концентрация образующегося гидроксиламинсульфата будет расти от реактора к реактору и достигнет значения не меньше 275 г/л. В каждом каскадном реакторе температура автоматически поддерживается в пределах 35-45 С с помощью оборотной воды, подаваемой в змеевики и рубашки охлаждения реактора. Продукт, выходя из последнего реактора поступает в сепаратор. Далее происходит разделение газовой и жидкой фазы. В промежуточный сосуд из сепаратора поставляют раствор, который содержит в себе гидроксиламинсульфат, сульфат аммония и свободную серную кислоту. На данном этапе катализатор начинают отделять от произведенного раствора. Выхлопные газы из реакторов также проходят через сепаратор, а далее сжигаются с помощью факельной установки. При контакте оксида азота, водорода и сухого катализатора происходит резкое увеличение температуры, что может привести к воспламенению смеси. Следовательно, чтобы избежать

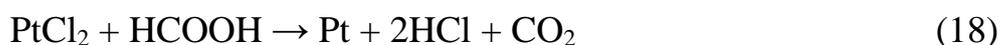
накопления катализатора в трубах и оборудовании их промывают серной кислотой и деионизированной водой» [11].

«Процесс регенерации и производства катализатора основан на химическом выделении металлической платины на искусственном графите. Важным фактором является отсутствие примесей в графите и платине. Нанесение платины на графит проводят в несколько этапов» [4].

«Сначала регенерированный катализатор обрабатывают смесью из соляной и азотной кислоты, для того чтобы вывести загрязненную металлическую платину и остальные загрязнители в раствор. Платинохлористоводородную кислоту и свежие катализаторы, основанные на графите, также обрабатывают смесью из кислот. Двухвалентную платинохлористоводородную кислоту восстанавливают до четырехвалентной платины при помощи раствора дитионита натрия. Во время синтеза гидроксиалминсульфата платину частично отравляют чтобы повысить селективность и снизить активность катализатора. При этом к катализатору добавляют избыток раствора дитионита натрия. В итоге получается сульфид платины» [3].

В конце добавляют муравьиную кислоту, которая восстанавливает двухвалентную платину. А на графит начинает осаждаться мелкодисперсный сульфид платины, а также металлической платина.

Совокупность всех вышеуказанных процессов описывается уравнениями реакций 15-18:



«При трехфазном катализе, когда реакция протекает в системе газ-жидкость, твердая фаза чаще всего становится катализатором и может

проходить на двух основных типах оборудования. Первый аппарат, внутри которого катализатор будет находиться в виде неподвижного слоя, а также в нем есть прямой или противоточный контакт между газом и жидкостью через слой катализатора. Такой аппарат может иметь секции для соединений газовой и жидкой фазы. Другой аппарат, внутри которого все фазы находятся во взвешенном состоянии. То есть внутри аппарата происходит интенсивное перемешивание реакционной системы» [1].

«Смачиваемость катализатора является одним из основных факторов, определяющих эффективность трехфазного синтеза. Чаще всего это делается через поверхностную долю частиц, которые покрыты пленкой жидкости. Эту долю обычно оценивают по эффективности смачивания, диапазон которой равен от 0,6 до 1,0. Эти величины определяются физико-химическими свойствами поверхности катализатора и жидкой фазы. Также еще это может зависеть от расхода газа. Чтобы оценить работу трехфазного реактора, важно проанализировать стабильность реакции. Проблемы стабильной работы реакторов возникают из-за различных состояний реакционной смеси в реакторах» [2].

Кроме обеспечения нормальной работы трехфазного реактора, еще одной не мало важной проблемой является затопление. Затопление зависит от скорости мешалки, расход газа, вязкость жидкости и размер реактора.

«При изучении процесса получения гидроксиламинсульфата в трехфазной системе стало понятно, что для полного синтеза нужно интенсивное перемешивание реакционной системы, однако это интенсивное перемешивание может привести к образованию пеногазового слоя, из-за флотации частиц катализатора на этот слой. При этом скорость реакции и флотации зависят от одинаковых факторов. Тем самым, в трехфазной системе скорость процесса определяется смачиваемостью поверхности катализатора. А скорость флотации определяется по вероятности прилипания частиц катализатора к пузырькам газа, если это происходит в жидкой фазе. Помимо этого, вероятность также зависит от смачиваемости. Чем выше вероятность

того, что частицы будут прилипать, и чем сильнее газовый пузырек держится на поверхности частицы, тем больше будет концентрация катализатора в пеногазовом слое. Еще одна проблема заключается в том, что реакционная смесь, которая используется при синтезе гидроксиламинсульфата, состоит из газов, сильно отличных друг от друга по своим физико-химическим свойствам. А это в свою очередь увеличивает вероятность флотационных процессов» [15].

«Адсорбция влияет на смачиваемость поверхности взвешенных частиц катализатора. Поверхностно-активные вещества в воде, электролиты и прочие вещества, которые адсорбированы на твердых частицах, уменьшают смачиваемость. Выходит, что при добавлении различных поверхностно-активных веществ, регулирующих смачиваемость катализатора, можно увеличивать скорость основных реакций. При анализировании гидродинамики в трехфазных каталитических системах и реакторах с мешалками нужно учитывать факт того, что при увеличении скорости реакции с помощью интенсивного перемешивания часто приводит к обратному эффекту – образованию пеногазового слоя. Турбулентность потоков в твердой фазе в реакторе является очень важным гидродинамическим свойством, которое влияет на интенсивность процесса. В этом случае газ и твердые частицы диспергированы в жидкости. Турбулентность может обеспечить условия, при которых не все частицы остаются на дне реактора в течение определенного времени. Гидродинамика и спектр реакций трехфазных систем охарактеризованы гидродинамическим процессом получения гидроксиламинсульфата из оксида азота (II), водорода, а также водного раствора при наличии платинового катализатора, тонко распределенного в серной кислоте» [14].

2.3 Обзор патентной информации

Известен «способ заключается в получении гидроксиламинсульфата (ГАС) при избыточном давлении путем смешения в реакционном объеме синтез-газа, состоящего из оксида азота (II) и водорода, смеси серной кислоты и воды и катализатора «платина на электрографите», то есть платина, нанесенная на электродный графит. Процесс проводят в присутствии 2-30%-ного водного раствора комплексообразователя состава: Гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (I) формулы $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})=[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$, Циклический Р-комплекс (II) общей формулы, где А есть $=\text{P}(\text{O})\text{CH}_3\text{OH}$, при мольном отношении I:II, равном 1:1, при массовом отношении водного раствора комплексообразователя и железа, содержащегося в реакционной системе, равном 100-500 ppm на 1 ppm Fe. Способ позволяет более чем в 3 раза снизить содержание NO в отходящих газах и увеличить выход основного продукта реакции - ГАС, а также возрастает межрегенерационный период работы катализатора» [6]. Его отличают снижение содержания оксида азота в отходящих газах, более чем в 3 раза по сравнению с общепринятой технологией, повышение выхода продукта, а также увеличение межрегенерационного периода работы катализатора. Однако процесс усложняется и затруднение его автоматизация и контроль.

Известен «способ получения ГАС включает окисление аммиака с получением нитрозного газа, получением из него оксида азота (II) и азотнокислого конденсата, часть которого направляют на получение 19-25%-ной серной кислоты, а другую часть гидрируют в избытке водорода в двух реакционных зонах (15а) и (15б) при температуре 85-90°C и повышенном давлении в присутствии мелкодисперсного катализатора «платина на графите» с получением газовой смеси оксида азота (II) и водорода, которую направляют непосредственно на стадию синтеза ГАС (14), который получают гидрированием оксида азота (II) водородом при мольном отношении оксид азота (II) : водород, равном 1:(1,5-1,9), в среде 19-25 мас.%, серной кислоты в

присутствии мелкодисперсного катализатора «платина на графите» при температуре 30-70°C и давлении 1-4 атм. Способ обеспечивает взрывобезопасное ведение процесса, увеличивает конверсию азотной кислоты на стадии гидрирования до 95%, упрощает технологию и управление за ходом процесса» [7]. Метод хорош тем, что обеспечивает безопасность процесса, упрощает контроль и увеличивает конверсию азотной кислоты на стадии гидрирования. Однако недостатком является отсутствие гидрирования с получением дополнительного синтез-газа для производства конечного продукта, тем самым, это не позволяет в полной степени перерабатывать сырье.

Следующий «метод восстановления монооксида азота (NO) водородом (H₂) на катализаторе в среде серной кислоты. По этому методу концентрированную моноокись азота смешивают с чистым водородом и в среде 19%-ной серной кислоты на суспензированном платиновом катализаторе синтезируют ГАС. Одновременно протекают побочные реакции, обогащающие газовую фазу в реакторах, которая с водородом может образовывать взрывоопасную смесь. В целях безопасности процесса из реакторов синтеза ГАС выводят газы, содержащие не более 10,5÷11,5 % N₂O. Эти хвостовые газы также содержат 60÷70% водорода, 8÷14 % NO. Изобретение направлено на извлечение NO из хвостовых газов (не менее 80%) и возврат его в процесс. Для абсорбции NO рекомендуется использовать 15÷26% раствор FeSO₄ с температурой процесса при абсорбции 10÷35°C и давлении 0,1÷0,4 МПа абсолютных. После десорбции, проводимой при температуре 85÷95°C и давлении 0,105 МПа, получается концентрированный NO (не ниже 94%), либо - NO-содержащий газ при десорбции, проводимой при температуре 30-40°C током водорода. Для поддержания концентрации закиси азота вне пределов взрываемости на стадии абсорбции вводят азот в количестве, равном поглощенному NO. Предлагаемый способ позволяет достичь комплексного решения проблем удешевления производства, снижения загрязнения атмосферы окислами азота, а для действующих

предприятий - увеличения производства капролактама с минимальными капитальными затратами без расширения действующих технологических установок для выработки концентрированной NO_x»[8]. Преимуществом этого метода является дешевое и экологическое производство, а также увеличение производства капролактама и минимальные затраты без расширения технологического процесса. Но этот метод имеет такие недостатки, как значительные потери оксида азота с хвостовыми газами и сильное загрязнение атмосферы.

Еще один «метод получения гидроксиламинсульфата из оксида азота (II), водорода и серной кислоты при избыточном давлении в присутствии катализатора «платина на электрографите» в каскаде реакторов смешения подачей смеси оксида азота (II) и водорода (синтез-газа) в нижнюю часть каждого из реакторов каскада, подачей водного раствора серной кислоты в первый по ходу движения жидкостного потока реактор каскада, подачей суспензии катализатора в водном растворе серной кислоты в первый по ходу движения жидкостного потока реактор каскада, дополнительной подачей водного раствора серной кислоты в реакторы каскада и дополнительной подачей суспензии катализатора в водном растворе серной кислоты при концентрации катализатора в реакторах каскада, равной 30-50 г/л, в котором использование 26-45%-ной концентрации водного раствора серной кислоты при ее подаче во все реакторы каскада; использование 26-45%-ной концентрации водного раствора серной кислоты в суспензии катализатора при ее подаче во все реакторы каскада; проведение процесса при объемной доле (H) водорода в синтез-газе и избыточном давлении (P, атм), удовлетворяющих соотношению проведение процесса при избыточном давлении 0,7-3,0 атм; дополнительная подача оксида азота (II) в каждый из реакторов каскада для получения объемного соотношения водорода и оксида азота (II), равного (1,7-1,8):1. Технический результат состоит в упрощении технологии процесса» [9]. Этот процесс технически прост, но на выходе получается малая концентрация гидроксиламинсульфата и высокая взрывоопасность.

Последний «метод включает каталитическое парокислородное окисление аммиака и синтез ГАС, которые осуществляют под повышенным давлением - более 0.25 МПа, при этом давление стадии парокислородного окисления аммиака превышает давление стадии синтеза ГАС на величину, равную аэродинамическому сопротивлению оборудования и трубопроводов, установленных между стадиями. Полученный каталитическим окислением аммиака нитрозный газ концентрируют конденсацией паров воды, очищают от оксида азота (IV), смешивают с водородом и синтезируют ГАС в среде разбавленной серной кислоты. Азотнокислый конденсат с массовой долей азотной кислоты 7-8,5%, выделяющийся при концентрировании нитрозного газа, подвергают жидкофазному гидрированию в присутствии платинового катализатора. Получаемый при этом чистый оксид азота (II) в смеси с водородом направляют на стадию синтеза ГАС, а продукт гидрирования с массовой долей азотной кислоты до 0,45% используют для разделения концентрированной серной кислоты, обеспечивая тем самым безотходную технологию. При осуществлении способа упрощается схема процесса и автоматическое регулирование, а капитальные затраты на стадии окисления аммиака снижаются на 65-70%» [10].

Исходя из общего положения и опираясь на совокупность всех ранее вышперечисленных и упомянутых фактов можно сделать вывод, что проанализированные патенты являются либо слишком затратными, либо слишком сложными в реализации. Исходя из этого было принято решение провести модернизацию уже существующей схемы.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс

При проведении патентного анализа выяснилось, что все новые способы модернизации производства слишком сложны и дороги. Но так как на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» планируются рост потребления гидроксиламинсульфата, а связанный с ростом производственных потребностей и выводом на рынок нового продукта – кристаллизованного гидроксиламинсульфата, требуется по увеличению нагрузки на стадию синтеза. Тем самым было принято решение провести модернизацию реактора конверсии аммиака Р – 111. Схема представлена на рисунке 1.

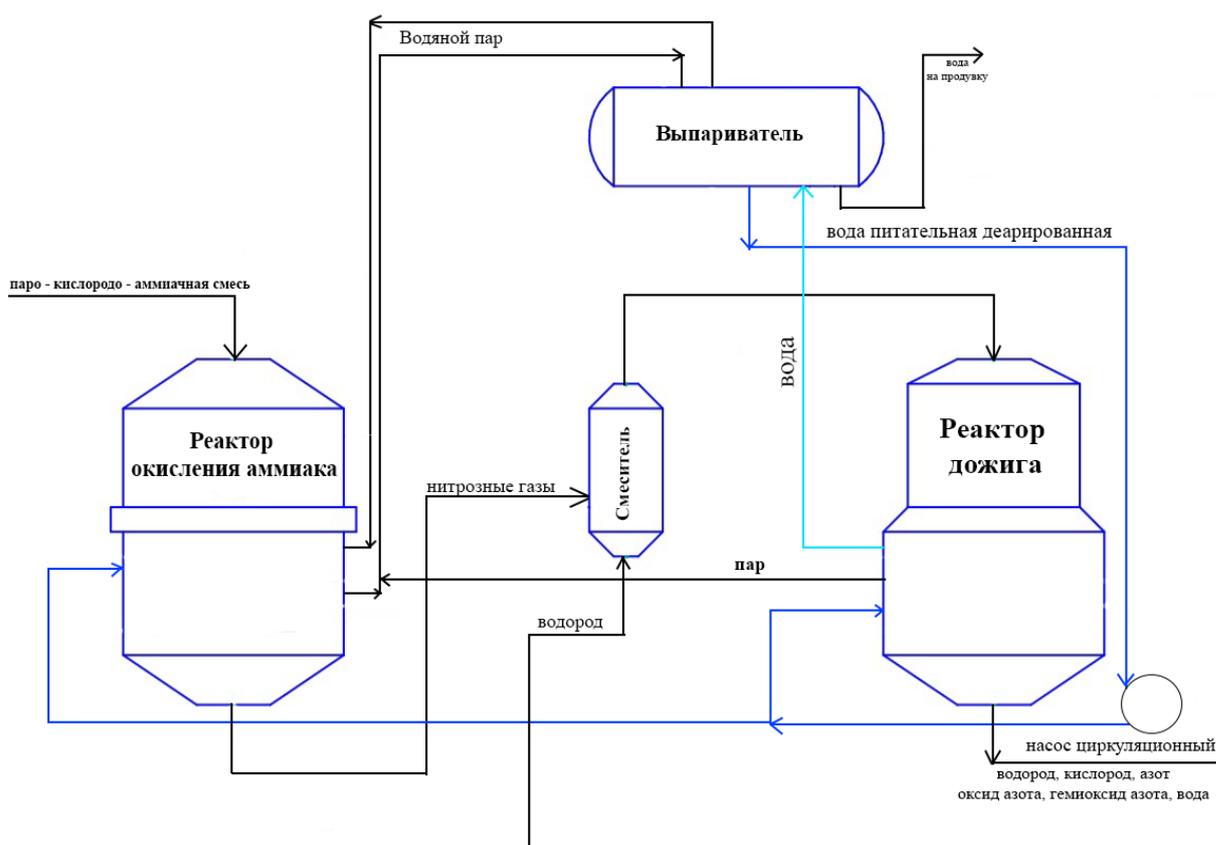
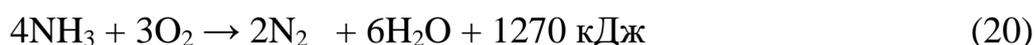


Рисунок 1 – Схема окисления аммиака

Сущность процесса сводится к парокислородной конверсии аммиака на платинородиевой сетке при давлении 4 кПа (0,04 кгс/см²) и температуре 800 – 950 °С с получением оксида азота.

Процесс может быть описан следующими уравнениями 19-21:



Конверсия аммиака по первой реакции (1) – 90,5%, по второй реакции (2) – 8,1%, по третьей реакции (3) – 1,4%.

Нагрузка по аммиаку составляет 6050 кг/ч.

В газовую смесь дозируется азот для обеспечения взрывобезопасности процесса в количестве 5% масс от подачи аммиака.

Водяной пар, используемый в исходной смеси в качестве защитного компонента для снижения температуры реакции и повышения нижнего предела взрываемости смеси по аммиаку, конденсируется с получением слабой азотной кислоты при температуре не более 40 °С. Подается в 5% масс. избытке по общей нагрузке на реактор Р-111.

Рассчитаем количество нитрозных газов по каждой реакции.

По первой реакции.

Количество прореагировавшего аммиака:

$$G^{\text{прореаг}}_{\text{NH}_3} = 6050 \cdot 0,905 = 5475,25 \text{ кг/ч} \quad (22)$$

Количество моль прореагировавшего аммиака:

$$g^{\text{прореаг}}_{\text{NH}_3} = \frac{5475,25}{17,03} = 321,506 \text{ кмоль/ч} \quad (23)$$

По стехиометрическому соотношению найдем количество продуктов реакции.

Количество образовавшегося оксида азота (II):

$$g_{\text{NO}} = g^{\text{прореаг}}_{\text{NH}_3} = 321,506 \text{ кмоль/ч} \quad (24)$$

$$G_{\text{NO}} = 321,506 \cdot 30,01 = 9648,39 \text{ кг/ч} \quad (25)$$

Количество образовавшейся воды:

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{g^{\text{прореаг}}_{\text{NH}_3}}{4} \cdot 6 = \frac{321,506}{4} \cdot 6 = 482,259 \quad (26)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 482,259 \cdot 18,02 = 8690,30 \text{ кг/ч} \quad (27)$$

Количество кислорода, которое вступило в реакцию:

$$g_{\text{O}_2} = \frac{g^{\text{прореаг}}_{\text{NH}_3}}{4} \cdot 5 = \frac{321,506}{4} \cdot 5 = 401,882 \quad (28)$$

$$G_{\text{O}_2} = 401,882 \cdot 32,00 = 12860,22 \text{ кг/ч} \quad (29)$$

По второй реакции.

Количество прореагировавшего аммиака:

$$G^{\text{прореаг}}_{\text{NH}_3} = 6050 \cdot 0,081 = 490,05 \text{ кг/ч} \quad (30)$$

Количество моль прореагировавшего аммиака:

$$g^{\text{прореаг}}_{\text{NH}_3} = \frac{490,05}{17,03} = 28,775 \text{ кмоль/ч} \quad (31)$$

По стехиометрическому соотношению найдем количество продуктов реакции:

Количество образовавшегося азота:

$$g_{N_2} = \frac{g_{\text{прореаг}}_{NH_3}}{2} = \frac{28,775}{2} = 14,387 \text{ кмоль/ч} \quad (32)$$

$$G_{N_2} = 14,387 \cdot 28,02 = 403,12 \text{ кг/ч} \quad (33)$$

Количество образовавшейся воды:

$$g_{H_2O} = \frac{g_{\text{прореаг}}_{NH_3}}{4} \cdot 6 = \frac{28,775}{4} \cdot 6 = 43,162 \text{ кмоль/ч} \quad (34)$$

$$G_{H_2O} = 43,162 \cdot 18,02 = 777,77 \text{ кг/ч} \quad (35)$$

Количество кислорода, которое вступило в реакцию:

$$g_{O_2} = \frac{g_{\text{прореаг}}_{NH_3}}{4} \cdot 3 = \frac{28,775}{4} \cdot 3 = 21,581 \text{ кмоль/ч} \quad (36)$$

$$G_{O_2} = 21,581 \cdot 32,00 = 690,59 \text{ кг/ч} \quad (37)$$

По третьей реакции.

Количество прореагировавшего аммиака:

$$G_{\text{прореаг}}_{NH_3} = 6050 \cdot 0,014 = 84,70 \text{ кг/ч} \quad (38)$$

Количество моль прореагировавшего аммиака:

$$g_{\text{прореаг}}_{NH_3} = \frac{84,70}{17,03} = 4,973 \text{ кмоль/ч} \quad (39)$$

По стехиометрическому соотношению найдем количество продуктов реакции:

Количество образовавшегося геммоксид азота:

$$g_{N_2O} = \frac{g^{\text{прореаг}}_{NH_3}}{2} = \frac{4,973}{2} = 2,486 \text{ кмоль/ч} \quad (40)$$

$$G_{N_2O} = 2,486 \cdot 44,04 = 109,48 \text{ кг/ч} \quad (41)$$

Количество образовавшейся воды:

$$g_{H_2O} = \frac{g^{\text{прореаг}}_{NH_3}}{4} \cdot 6 = \frac{4,973}{4} \cdot 6 = 7,459 \text{ кмоль/ч} \quad (42)$$

$$G_{H_2O} = 7,459 \cdot 18,02 = 134,41 \text{ кг/ч} \quad (43)$$

Количество кислорода, которое вступило в реакцию:

$$g_{O_2} = g^{\text{прореаг}}_{NH_3} = 4,973 \text{ кмоль/ч} \quad (42)$$

$$G_{O_2} = 4,973 \cdot 32,00 = 159,13 \text{ кг/ч} \quad (43)$$

Таким образом, суммарное количество реагентов и продуктов реакций равно:

$$G_{O_2} = 159,13 + 690,59 + 12860,22 = 13709,94 \text{ кг/ч} \quad (44)$$

Так как с целью увеличения скорости основной реакции процесс проводится при избытке кислорода, возьмём его в 10% избытке:

$$G_{O_2} = 13709,94 \cdot 1,1 = 15080,93 \text{ кг/ч} \quad (45)$$

Количество кислорода, не вступившего в реакцию:

$$G^K_{O_2} = 15080,93 - 13709,94 = 1370,99 \text{ кг/ч} \quad (46)$$

$$G_{H_2O} = 134,41 + 777,77 + 8690,30 = 9602,48 \text{ кг/ч} \quad (47)$$

Количество азота, которое поступило в реактор:

$$G_{N_2} = 6060 \cdot 0,05 = 303 \text{ кг/ч} \quad (48)$$

Количество азота на выходе из реактора:

$$G^k_{N_2} = 303 + 403,12 = 706,12 \text{ кг/ч} \quad (49)$$

Общая нагрузка по реагентам равна:

$$G_{\text{водяной пар}} = 6050 + 15080,93 + 303 = 21434 \text{ кг/ч} \quad (50)$$

Количество водяного пара, которое необходимо подать:

$$G_{\text{водяной пар}} = 21434 \cdot 1,05 = 22505,7 \text{ кг/ч} \quad (51)$$

Количество конденсата (воды), которое образуется в результате охлаждения:

$$G_{H_2O} = 22505,7 \text{ кг/ч} \quad (52)$$

Тогда конечное количество воды равно:

$$G^k_{H_2O} = 22505,7 + 9602,48 = 32108,18 \text{ кг/ч} \quad (53)$$

Результаты расчета материального баланса запишем в таблицу 1.

Таблица 1 – результаты расчета материального баланса

Вещества	В реактор Р-111 (приход)		Из реактора Р-111 (расход)	
	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч
Аммиак	6050	355,255		
Кислород	15080,93	471,280	1370,99	42,843
Азот	303	10,821	706,12	29,422
Оксид азота	-	-	9648,39	321,613
Гемиксид азота	-	-	109,48	2,488
Вода	-	-	32108,18	-
Пар водяной	22505,7	-	-	-
Итого	43940	-	43940	-

После реактора окисления аммиака Р-111 смесь поступает в смеситель поз. С-112, где смешивается с водородом, в количестве (140 кг/ч) и далее в реактор дожигания Р-113, где происходит восстановление кислорода по следующей реакции 54:



Степень конверсии кислорода составляет 80%

Рассчитаем количество восстановленного кислорода:

$$G^{\text{прореаг}}_{\text{O}_2} = 1370,99 \cdot 0,8 = 1096,79 \text{ кг/ч} \quad (55)$$

$$g^{\text{прореаг}}_{\text{O}_2} = \frac{1096,79}{32} = 34,274 \text{ кмоль/ч} \quad (56)$$

$$G^{\text{K}}_{\text{O}_2} = 1370,99 - 1096,79 = 274,2 \text{ кг/ч} \quad (57)$$

Количество образовавшейся воды:

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = g^{\text{прореаг}}_{\text{O}_2} \cdot 2 = 34,274 \cdot 2 = 68,548 \text{ кмоль/ч} \quad (58)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 68,548 \cdot 18,02 = 1235,23 \text{ кг/ч} \quad (59)$$

Суммарное количество воды в Р-113:

$$G_{H_2O} = 1235,23 + 32108,18 = 33343,41 \text{ кг/ч} \quad (60)$$

Количество водорода, которое вступило в реакцию:

$$g_{H_2} = g^{\text{прореаг}}_{O_2} * 2 = 34,274 * 2 = 68,548 \text{ кмоль/ч} \quad (61)$$

$$G_{H_2} = 68,548 * 2,016 = 138,19 \text{ кг/ч} \quad (62)$$

Таким образом, материальный баланс в реакторе дожига Р-113 указан в таблице 2.

Таблица 2 – результаты расчетов материального баланса реактора дожига

Вещества	В реактор Р-113 (приход)		Из реактора Р-113 (расход)	
	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч
Аммиак	-	-	-	-
Кислород	1370,99	42,843	274,2	8,569
Водород	138,20	69,102	0,01	0,005
Азот	706,12	29,422	706,12	29,422
Оксид азота	9648,39	321,613	9648,39	321,613
Гемиоксид азота	109,48	2,488	109,48	2,488
Вода	32108,18	-	33343,41	-
Пар водяной	-	-	-	-
Итого	44080	-	44080	-

Таким образом, при увеличении диаметра реактора поз. Р-111, реактор дожига сможет выдержать заданную нагрузку.

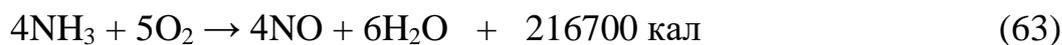
3.2 Тепловой баланс

Исходные данные:

- теплоемкость аммиака: $C_{NH_3} = 0,509 \text{ кал/кг}^0\text{C}$;
- теплоемкость воздуха: $C_B = 0,246 \text{ кал/кг}^0\text{C}$;
- температура воздушной смеси – $t = 70^0\text{C}$.

Рассчитаем тепловой баланс реактора дожигания Р-111.

Реакции 63-64, протекающие в Р-111:



Количества тепла от реакции образования гемеоксида азота приобщаем к количеству тепла по 2й реакции

Уравнение теплового баланса 65:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (65)$$

где Q_1 – тепло выделяющееся в ходе окисления аммиака по 1й реакции;

Q_2 – тепло выделяющееся в ходе окисления аммиака по 2й реакции;

Q_3 – Расход тепла уходящими от сеток нитрозными газами при температуре 800°C ;

Q_4 – теплопотери в окружающую среду.

Расчет Q_1 :

$$Q_1 = \frac{216700 \cdot g_{(\text{NH}_3)}}{4} = \frac{216700 \cdot 321,506}{4} = 17420 \text{ ккал} \quad (66)$$

Расчет Q_2 :

$$Q_2 = \frac{216700 \cdot g_{(\text{NH}_3)}}{4} = \frac{216700 \cdot 33,749}{4} = 1828 \text{ ккал} \quad (67)$$

Общее количество приходящего тепла:

$$\sum Q = 17420 + 1828 = 19248 \text{ ккал} \quad (68)$$

Определим расход тепла Q_3 уходящими от сеток нитрозными газами при температуре 800°C и примем следующие значения теплоемкости компонентов нитрозного газа:

- $C_{\text{NH}_3} - 31,9$ [кДж/(моль·град)];
- $C_{\text{O}_2} - 32,6$ [кДж/(моль·град)];
- $C_{\text{N}_2} - 31,0$ [кДж/(моль·град)];
- $C_{\text{H}_2\text{O}} - 38,0$ [кДж/(моль·град)].

Тогда Q_3 будет равна:

$$Q_3 = (297,6 \cdot 31,9 + 233,2 \cdot 32,6 + 522 \cdot 38 + 1658,5 \cdot 31,0) \cdot \frac{800}{4} = \quad (69)$$

$$= 17670 \text{ ккал}$$

Потери тепла за счет излучения Q_5 снижения температуры сеток, составляют 5,0%.

$$Q_4 = 0,05 \cdot 17670 = 883,5 \quad (70)$$

$$Q_5 = 19248 - 17670 - 883,5 = 694,5 \text{ ккал} \quad (71)$$

Все результаты сведены в таблицу 3:

Таблица 3 – Тепловой баланс

Приход, кДж		Расход, кДж	
Тепло, выделяющееся в ходе окисления аммиака по 1й реакции	72934	Расход тепла уходящими от сеток нитрозными газами при температуре 800°C	73980
Тепло, выделяющееся в ходе окисления аммиака по 2й реакции	7653	Теплопотери в окружающую среду	3702
		Излучение	2905
Итого	80587	Итого	80587

3.3 Конструктивный расчет

Скорость окисления аммиака на платионидных катализаторах очень велика. Оптимальное время контактирования при атмосферном давлении составляет около $1 \cdot 10^{-4}$ с. В таблице 4 описаны технические параметры реакторов.

Таблица 4 – Технические параметры реакторов

Р – 111 А÷Е	Реактор конверсии аммиака	Сталь 08Х18Н10Т 15ХМ Наружная поверхность аппарата изолируется	Диаметр – 2800 мм Высота – 4785 мм Рабочая среда: межтрубное пространство: на входе – смесь газов аммиака, кислорода, водяного пара на выходе – нитрозный газ трубное пространство: вода, водяной пар Рабочая температура: межтрубное пространство – 170-950-300 °С трубное пространство – 210-260 °С Рабочее давление: межтрубное пространство – 10-20 кПа (0,1-0,25 кгс/см ²) трубное пространство – 2,4 МПа (24 кгс/см ²) Сетка катализаторная платиновая ПлРд-7,5 диаметр 2900 мм
Р – 113 А÷Е	Реактор дожигания	Сталь 12Х18Н10Т 08Х18Н10Т Наружная поверхность аппарата изолируется	Диаметр – 1800/2600 мм Высота ~ 6770 мм Катализатор серебряно-марганцевый ИК-3-12 ТУ 6-09-32-29-87 Объем катализатора – 1,5 м ³ Рабочая среда: межтрубное пространство – нитрозный газ, водород трубное пространство – питательная вода, циркуляционная вода Рабочая температура: межтрубное пространство – 300-450-150 °С трубное пространство – 104-210 °С Рабочее давление: межтрубное пространство – 10-20 кПа (0,1-0,2 кгс/см ²) трубное пространство – 2,4-2,6 МПа (24-26 кгс/см ²)

Для новых сеток оно может быть рассчитано по уравнению 72:

$$t = \frac{1,1 \cdot S d m P_k (1 - 1,57 d \sqrt{n})}{100 V_0 T_k \cdot 0,1013} \quad (72)$$

где S – площадь сетки, м^2 ;

d – диаметр нити проволоки, см ;

m – число сеток;

P_k – давление, МПа ;

n – число плетений на 1 см^2 площади сеток;

T_k – температура конверсии, К ;

V_0 – объёмная скорость газовой смеси при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Объём газовой смеси, приходящий в реактор:

$$V = \left(\frac{6050}{0,3254} + \frac{15080}{0,4280} + \frac{303}{0,5362} \right) = 54391 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (73)$$

Так, при диаметре платиновой проволоки $0,09 \text{ мм}$ и числе сплетений в 1 см^2 – 1024 . Поверхность сетки равна:

$$S = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} = 1,809 \text{ см}^2 \quad (74)$$

Таким образом, время контактирования равно:

$$t = \frac{1,1 \cdot 0,009 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 1,57 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024})}{100 \cdot 8,35 \cdot 1173 \cdot 0,1013} = 0,000659 \text{ с} \quad (75)$$

Расчет обечайки реактора, выполненного из стали марки 12Х18Н10Т (по ГОСТ - 14249-80):

$$S_R \geq \frac{P_R \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi - P_R} \quad (76)$$

где P_R - расчетное давление, МПа; $P_R = 0,25$ МПа;

D - диаметр реактора; $D = 3200$ мм;

$[\sigma] = 230$ МПа - допускаемое напряжение материала обечайки;

φ - коэффициент прочности сварного шва.

$$S_R = \frac{0,25 \cdot 3200}{2 \cdot 230 \cdot 1 - 0,25} = 1,7 \text{ мм} \quad (77)$$

$$C = C_1 + C_2 \quad (78)$$

где C - суммарная прибавка;

C_1 - прибавка на коррозию 0.4 мм;

C_2 - конструктивная прибавка 2 мм;

$$S = S_R + C = 1,7 + 2 + 0,4 = 4,1 \text{ мм} \quad (79)$$

$[p]$ - допускаемое давление по формуле 80:

$$[p] = \frac{2 \cdot \varphi \cdot [\sigma] \cdot (S - C)}{D + (S - C)} \quad (80)$$

$$[p] = \frac{2 \cdot 1 \cdot 2300 \cdot (4,1 - 2,4)}{3200 + (4,1 - 2,4)} = 2,44 \text{ МПа} \quad (81)$$

Принимаем толщину обечайки 8 мм (табличные данные).

Расчет толщины эллиптического днища:

$$S_R = \frac{P_R \cdot R}{2 \cdot \varphi \cdot [\sigma] - 0,5 \cdot P_R} = \frac{0,25 \cdot 3200}{2 \cdot 230 \cdot 1 - 0,5 \cdot 0,25} = 1,74 \text{ мм} \quad (82)$$

$R=D$ - для эллиптических днищ.

$$S = S_R + C = 1,74 + 2 + 0,4 = 4,14 \text{ мм} \quad (83)$$

$$[p] = \frac{2 \cdot \varphi \cdot [\sigma] \cdot (S - C)}{D + 0,5 \cdot (S - C)} \quad (84)$$

$$[p] = \frac{2 \cdot 1 \cdot 2300 \cdot (4,14 - 2,4)}{3200 + 0,5 \cdot (4,14 - 2,4)} = 2,50 \text{ МПа} \quad (85)$$

Принимаем толщину стенки эллиптического днища равным 8 мм (табличные данные).

Определение расчета диаметров штуцеров:

Диаметр штуцера для входа сырья.

$$d_i = \sqrt{\frac{4 \cdot G_c}{\pi \cdot p_c \cdot w_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot \frac{43940}{3600}}{3,14 \cdot 6,23 \cdot 7,54}} = 0,58 \text{ м} \quad (86)$$

Принимаем: $d_1=600$ мм

Диаметр штуцера для выхода контактного газа.

$$d_i = \sqrt{\frac{4 \cdot G_c}{\pi \cdot p_c \cdot w_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot \frac{40430}{3600}}{3,14 \cdot 5,98 \cdot 7,54}} = 0,56 \text{ м} \quad (87)$$

Принимаем: $d_3=580$ мм

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что время контакта соответствует заданным значениям регламента. Также проведен прочностной расчет реактора и по заданным давлениям реактор выдерживает указанные нагрузки.

Заключение

Гидроксиламинсульфат является важным химическим соединением, которое находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Он используется в качестве редуцирующего агента, катализатора, стабилизатора и других целей. Его важность заключается в том, что он является необходимым компонентом для производства многих продуктов, которые мы используем в повседневной жизни. Соответственно его востребованность будет всегда актуальна.

В данной работе был проанализирован процесс получения гидроксиламинсульфата и приведены сведения по остальным веществам участвовавшим в данном процессе. Была описана и охарактеризована схема процесса производства гидроксиламинсульфата. Так же были описаны методы и способы получения гидроксиламинсульфата. Провели анализ и выявили недостатки процесса, а также был приведен способ по улучшению интенсивности процесса.

Исходя из того, что проанализированные процессы являются сильно затратными, был проведен перерасчет готовой схемы с минимальными изменениями, при этом производительность была увеличена.

Провели расчет теплового и материального баланса реактора окисления аммиака и смогли увеличить количество получаемых оксидов азота. В итоге количество выхода азота увеличилось с 679 до 706 кг\ч, а оксидов азота с 9225 до 9648 кг\ч. Время контакта при конструктивных расчетах соответствует регламенту.

Таким образом, проведя анализ технологии и рассчитав материальный и тепловой балансы, а также конструктивные и прочностные расчеты, предложенная модернизация схемы конверсии аммиака с получением оксидов азота для дальнейшего производства гидроксиламинсульфата является наименее затратной и оптимально выгодной.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Бокий В.А. Опыт промышленной эксплуатации нанесенных сетчатых катализаторов. Статья / 2010. 30 с.
2. Балабеков О.С. Ж. прикл. Химии. Книга / 2001, т. 53, № 7, с. 1553—1557.
3. Бродский С.Я., Иванов В.А., Усанова Н.А. Исследование массопереноса при синтезе метанола в трехфазном реакторе с суспендированным катализатором. Книга / Москва, МХТИ, 2000, 11с.
4. Вишневский Н.Е., Глуханов Н.П., Ковалев И.С. Аппараты высокого давления с герметическим приводом. Книга / М.-Л.: Машгиз, 2005, 247 с.
5. Леванова С.В., Нестерова Т.Н., Соколов А.Б., Саркисова В.С., Мартыненко Е.А., Глазко И.Л. Технология органических веществ: Учебное пособие / 2015. 134 стр.
6. Патент RU2287481C1. Способ получения гидроксиламинсульфата В. И. Герасименко и др.
7. Патент RU2717515C1. Способ получения гидроксиламинсульфата С. В. Ардамаков и др.
8. Патент RU2327633C2. Способ получения гидроксиламинсульфата А. А. Огарков, С.В. Ардамаков, и др.
9. Патент RU2690931C1. Способ получения гидроксиламинсульфата И. В. Лукьянов, С. В. Ардамаков, А. В. Герасименко.
10. Патент RU2257340C1. Способ получения гидроксиламинсульфата О. А. Лютая, И. И. Барабаш.
11. Соловьев С.А., Кириенко П.И. - Разработка структурированного катализатора для селективного восстановления O₂ водородом в присутствии NO. Статья {текст}/2014. 37 с.
12. Соколов А.Б., Портнова С.В., Сафронов С.П. Учебная практика. Подготовка и проведение: Учебно-методическое пособие /2015. 109 стр.

13. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. Книга / 2014. 411 стр.
14. Стефогло Е.Ф. Хим. технология (Киев). Книга / 2005, № 4, с. 18.
15. Трехфазный кипящий слой и его применение в промышленности. Межвуз. темат. сб. Ред. Г.И. Ефремов. Ярославль. Книга / 2007, 204 с.
16. Модифицирование окисных катализаторов конверсии аммиака до окиси азота // киберленинка URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/k-voprosu-modifitsirovaniya-okisnyh-katalizatorov-konversii-ammiaka-do-okisi-azota> (дата обращения: 26.05.2023).
17. Процессы каталитической конверсии аммиака // киберленинка URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/protsessy-kataliticheskoy-konversii-ammiaka-v-proizvodstve-azotnoy-kisloty> (дата обращения: 26.05.2023).
18. Современное состояние и перспективы развития производства аммиака в России // Киберленинка URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennoe-sostoyanie-i-perspektivy-razvitiya-proizvodstva-ammiaka-v-rossii> (дата обращения: 26.05.2023).
19. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата // киберленинка URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologicheskie-aspekty-sinteza-gidroksilaminsulfata> (дата обращения: 26.05.2023).
20. PubChem hydroxylammonium sulfate [Электронный ресурс]/URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydroxylammonium-sulfate>
21. Modeling of ammonia synthesis process in the parametric uncertainty // киберленинка URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modeling-of-ammonia-synthesis-process-in-the-parametric-uncertainty> (дата обращения: 26.05.2023).
22. Catalytic ammonia oxidation to nitrogen (i) oxide // киберленинка URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/catalytic-ammonia-oxidation-to-nitrogen-i-oxide> (дата обращения: 26.05.2023).
23. Method for production of hydroxylamine sulfate in the conventional process for the synthesis of caprolactam // патент URL: <https://patents.google.com/patent/US6469163B1/en> (дата обращения: 26.05.2023).

24. Ammonia oxidation // academic.oup URL:
<https://academic.oup.com/femsle/article/365/9/fny058/4931719> (дата обращения:
26.05.2023).

25. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitric oxide via chemical
looping // Nature Communications URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-022-28370-0> (дата обращения: 26.05.2023).

Приложение А

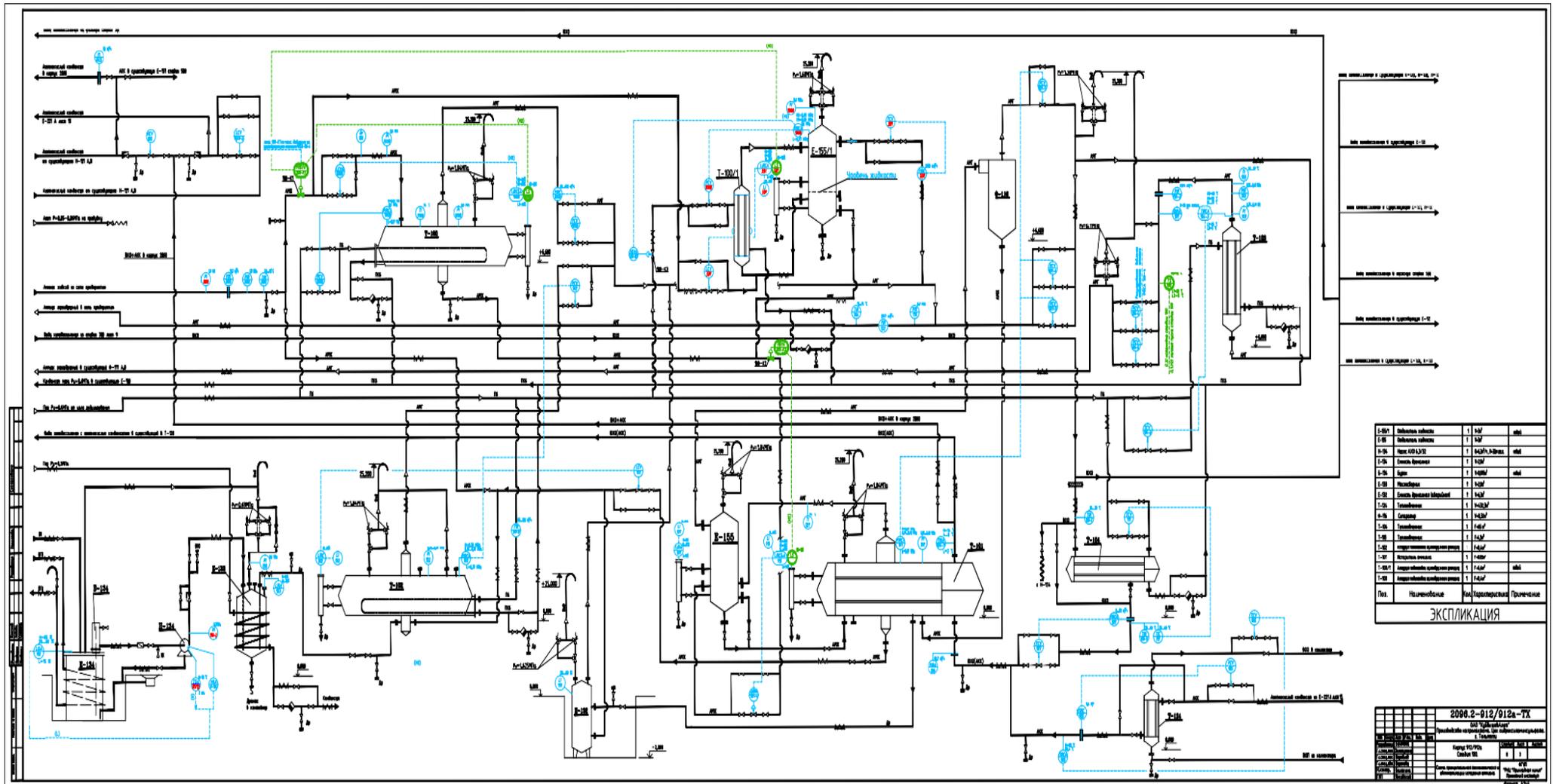


Рисунок А.1 – Схема испарения. Производство капролактама. Цех гидросиламинсульфата

