

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

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Интенсификация процесса синтеза гидроксиламинсульфата»
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология »
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студент группы ХТбз-1231 Покутний Сергей Николаевич

Руководитель: Щукин Виктор Петрович

Допустить к защите :

Заведующий кафедрой:_____

Тольятти 2017 г.

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

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой _____ (И.О.Ф.)

(Подпись, дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Покутнему Сергею Николаевичу

1. Тема «Интенсификация процесса синтеза гидроксиламинсульфата»

2. Срок сдачи студентом готовой работы 25 мая 2017 г.

3. Исходные данные к работе: мощность установки получения ГАС
производительностью 57600 тонн в год

4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке
вопросов) : Представлена технология синтеза ГАС и направления ее
совершенствования

5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала

5.1. Химический механизм образования ГАС

5.2. Схема реакторного блока синтеза ГАС

5.3. Химический реактор синтеза ГАС

5.4. Схема реакторного блока синтеза ГАС после модернизации

6. Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной
работы

10 марта 2017 г.

Руководитель _____ Щукин В.П.
(подпись, дата)

Задание принял к исполнению _____ Покутний С.Н.
(подпись, дата)

Задание принял к исполнению 12 марта 2017г.

(подпись, дата)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

_____ Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О. Фамилия)

« _____ » 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента:

по теме:

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполне- нии	Подпись руководи- теля
Введение	20.03.17	20.03.17		
Теоретическая часть	3.04.17	3.04.17		
Технологическая часть	10.04.17	10.04.17		
Расчетная часть	24.04.17	24.04.17		
Выполнение чертежей:	10.05.17	10.05.17		
Выполнение плакатов	19.05.17	19.05.17		
Заключение	23.05.17	23.05.17		
Предварительная защита				
Оформление работы				

Руководитель выпускной
квалификационной работы

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 66 с., 12 рисунков, 2 таблиц, использован 59 источник, 4 л. графического материала.

ГИДРОКСИЛАМИНСУЛЬФАТ, ГАС, КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА (II), ТРЕХФАЗНЫЙ РЕАКТОР, ПАЛЛАДИЕВО-ПЛАТИНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР, РЕАКТОР С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является установка производства гидроксиламинсульфата (ГАС) ПАО «КуйбышевАзот».

Цель работы – выявление потенциальных возможностей для увеличения производительности установки синтеза ГАС путем модернизации реакторного блока.

Графическая часть выполнена на 4 листах и включает технологическую схему установки синтеза ГАС, реактор каталитического восстановления оксида азота после модернизации, технологическую схему установки синтеза ГАС после модернизации, способы получения гидроксиламинсульфата.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза ГАС, параметры, аппаратное оформление процесса, применяемые катализаторы. Показано, что промышленная эксплуатация установки ведется недостаточно эффективно.

В ходе выполнения работы предложена возможность увеличения производительности установки за счет использования реакторов с неподвижным слоем палладиево-платинного катализатора и осуществления параллельной схемы работы реакторов. Проведены расчеты материальных и тепловых балансов.

РЕФЕРАТ

Выявлены и проанализированы патентные данные по существующим технологиям синтеза ГАС, отмечена актуальность его получения и экономическая и экологическая перспективность данных процессов.

Подвергнута более детальному анализу технология, реализованная в промышленных объемах на ОАО «Куйбышевазот». Отмечены достоинства и недостатки существующей технологии.

Отмечены недостатки работы используемых на производстве реакторов синтеза ГАС суспендированным катализатором и подвергнута критике существующая последовательная схема их работы. Обоснована и предложена модернизация реакторного блока синтеза ГА, позволяющая существенно увеличить производительность технологической схемы и повысить ее экологичность путем ввода неподвижного блока каталитических насадок в каждом реакторе. В результате исследований предложена установка в существующих реакторах разработанных блоков с неподвижным слоем катализатора. В качестве катализатора предложено использовать палладиево-платиновую чернь, нанесенную на проволоку. Данные решения позволяют реализовать единичную – бескасадную – установку реакторов с ведением внутренней рециркуляцией реакционной смеси.

Проведены технологические и конструкционные расчеты изменяемых узлов, подтверждающие возможность увеличения производительности существующей установки за счет модернизации реакторного блока и использования более селективного катализатора.

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1.0. Анализ существующих технологий производства ГАС.....	9
1.1 Получение ГАС по способу Рашига.....	9
1.2 Электросинтез ГАС.....	10
1.3 Получение ГАС каталитическим гидрированием нитрат-иона...	11
1.4 Метод каталитического восстановления оксида азота водородом.....	13
1.5 Технология получения ГАС ОАО «КуйбышевАзот».....	17
Глава 2.0. Анализ реакторов смешения с участием трех фаз	27
2.1 Конструкции реакторов для синтеза ГАС.....	27
2.1.1 Реактор синтеза ГАС с перемешивающим устройством	29
2.1.2 Реактор синтеза ГАС с неподвижным слоем катализатора	31
2.2 Гидродинамика.....	33
2.3 Массопередача и область протекания реакции.....	35
2.4 Кинетика.....	36
Глава 3.0. Катализаторы процесса получения ГАС	39
Глава 4.0. Оптимизация процесса получения ГАС.....	41
4.1. Выбор конструкции реактора для синтеза ГАС.....	41
4.2 Материальный баланс реактора синтеза ГАС	47
4.3 Тепловой баланс реактора синтеза ГАС	52
4.4 Технологический регламент процесса	57
Заключение.....	60
Список использованных источников.....	62

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиламинсульфат (ГАС) является необходимым сырьем для синтеза капролактама по окислительной и фенольной схемам. Именно узел получения ГАС в схеме производства капролактама является ключевым, лимитирующим выход целевого продукта. Увеличение производительности по ГАС связано с большими материальными затратами и сложным техническим перевооружением. Однако совершенствование технологии необходимо из-за возрастающей потребности в капролактаме.

Из 98 % полученного капролактама получают полиамид, 72 % которого направляется для получения технического волокна, остальные 28 % — конструкционных пластмасс и полиамидных пленок. В основном капролактамы производят в Европе и Азии. На рис. 1 приводятся данные по мировой динамике производства и потребления капролактама.

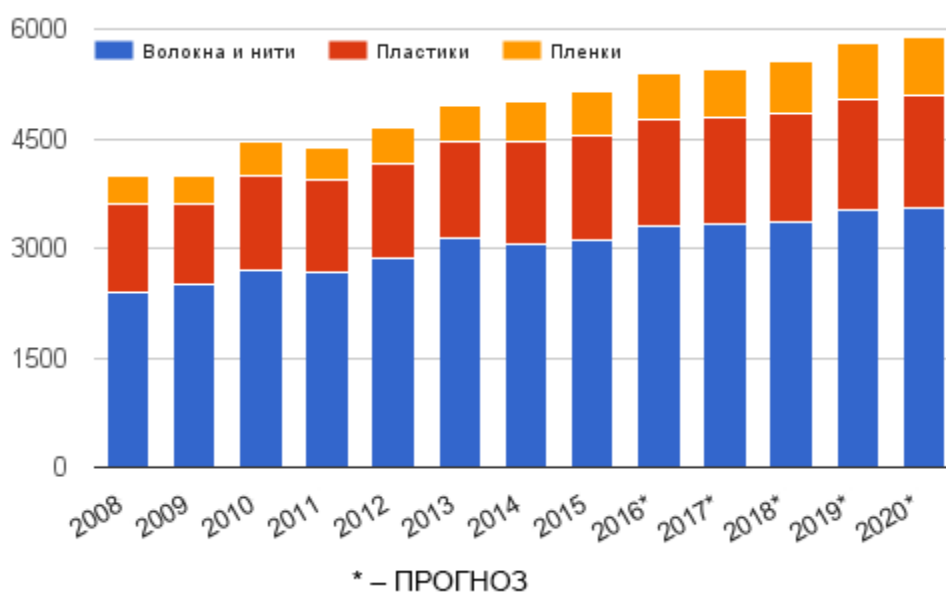


Рисунок 1 – Динамика производства и потребления капролактама в мире 2008-2020 гг., тыс. т

В период 2010-2015 гг. среднегодовой прирост производства и потребления составил 3%. Если говорить о текущем положении дел, то до 2020 г. данный показатель предположительно будет равен 2,4%.

Ставится задача по развитию отечественного производства капролактама и полиамида (рис. 2). К 2020 г. в странах СНГ ставится задача довести производство капролактама до 526 тыс. т, а также повысить потребление на 31%.

«КуйбышевАзот», на долю которого приходится около 90% полиамида в России, ставит перед собой задачу к 2020 г. увеличить производство капролактама на 70 тыс. т – до 260 тыс.

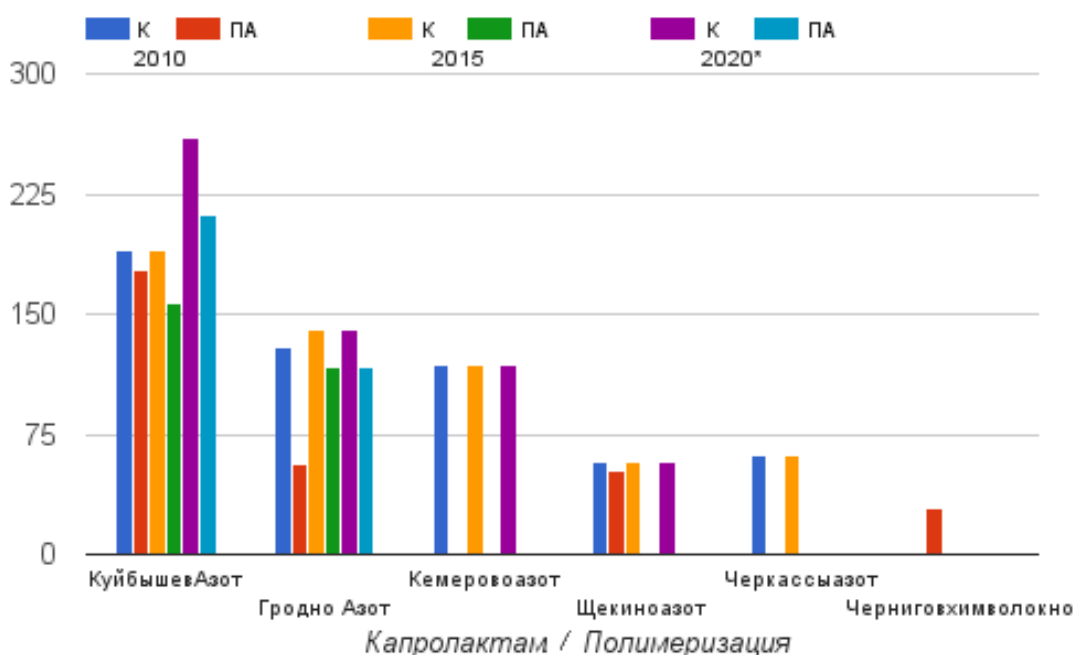


Рисунок 2 – Расширение мощностей по капролактаму и полиамиду СНГ, тыс. т

Использование «запаса прочности», за счет которого в настоящее время, происходит увеличение объемов производства, приводит к перерасходу сырья и энергоносителей, а также к быстрому износу оборудования и возникновению аварийных ситуаций. Если и дальше придерживаться данного пути развития, то при постоянном увеличении стоимости сырья и энергоносителей, в конечном итоге, получим убыточное производство. Таким образом, следует необходимость увеличения производства гидроксиламинсульфата. Расходный коэффициент ГАС на 1 т капролактама составляет 0,82 т.

Глава 1.0. Анализ существующих технологий производства ГАС

В промышленности существуют следующие способы получения ГАС: по способу Рашига, каталитическим восстановлением оксида азота, электросинтезом, гидрированием нитрат иона и аммоксимированием [1]. Рассмотрим основные из них.

1.1 Получение ГАС способом Рашига

Синтез гидроксиламинсульфата способом Рашига происходит из нитрита, биосульфита и сернистого ангидрида.

Процесс осуществляется в две стадии:

1) получение дисульфоната гидроксиламина – дисоли – из нитрита натрия и биосульфата натрия;

2) гидролиз дисоли.

Первая стадия является экзотермической и проводится при температуре около 0°C:



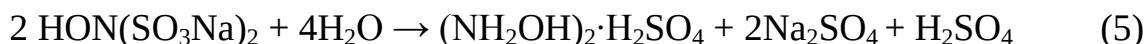
Получение дисульфоната гидроксиламина возможно и по следующим реакциям:



Реакции 2 и 3 нашли широкое применение в промышленности. Основные технологические параметры первой стадии процесса получения

ГАС, обеспечивающие высокий выход дисоли: температура от 3°C до -6°C; зР в зоне реакции 2-4; мольное отношение NaHSO_3 : $\text{NaNO}_2 = (0,9-1):1$.

Вторая стадия – гидролиз – также экзотермична и является автокаталитической реакцией:



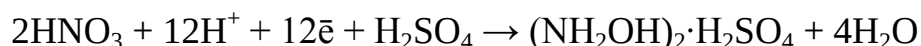
Гидролиз может осуществляться двумя способами. При температурах гидролиза 15-30 °C длительность процесса составляет от нескольких часов до нескольких суток. Гидролиз при температурах 95-102°C длится от 30 минут до 6 часов при степени гидролиза до 95% [2].

1.2 Электросинтез ГАС

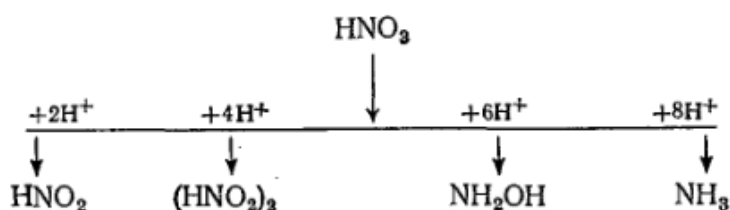
Суть метода заключается в электрохимическом восстановлении азотной кислоты, нитратов или нитритов до гидроксиламина [2].

Процесс должен осуществляться в электролизере, выполненном в виде цилиндрической ванны с концентрически расположенными в ней анодом и катодом, разделенными пористой перегородкой; перемешивающим устройством и возможностью отвода тепла реакции.

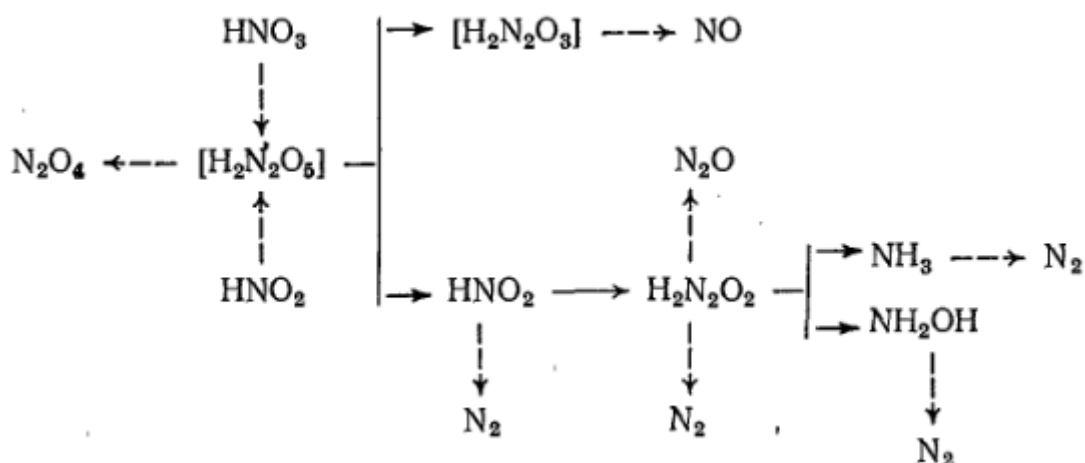
В работах [56-58] подробно исследован процесс электросинтеза и представлено общее уравнение восстановления азотной кислоты:



Восстановление азотной кислоты может сопровождаться образованием следующих соединений:



Возможно образование следующих побочных продуктов:



где $\rightarrow$ - электрохимические реакции;

--- - химические реакции;

[] – гипотетические (неустойчивые) соединения.

Для получения высокого выхода ГАС рекомендуется осуществлять процесс с невысокой концентрацией азотной кислоты (10-70 г/л) в присутствии минеральных кислот. Однако концентрация этих кислот должна поддерживаться в пределах 20-50%.

В работе [58] предложено использование поверхностно-текущих ртутных катодов в каскаде электролизеров. Для поддержания высокого выхода по току необходимо добавлять в электролит нейтральные соли – хлориды натрия, алюминия, кальция.

Электросинтез не получил промышленного оформления из-за наличия других способов прямого синтеза ГАС.

1.3. Получение ГАС каталитическим гидрированием нитрат-иона

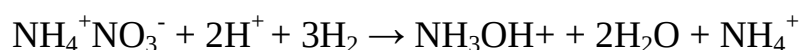
Способ получения гидросиламина и оксимирования отличается от ранее известных тем, что:

- гидроксиламин синтезируют каталитическим восстановлением водородом нитрат-иона в буферном растворе фосфорной кислоты. ;

- водная фаза после оксимирования возвращается на стадию синтеза гидроксиламинфосфата за счет наличия в буферной смеси растворителя [2].

Такой совмещенный с оксимированием процесс получения гидроксиламинфосфата получил название НРО (гидроксиламин-фосфат-оксим).

Общее ионное уравнение реакции:



Получение ионов аммония и закиси азота выступают в качестве побочных реакций.

На рис. 1.1. приведена технологическая схема процесса.

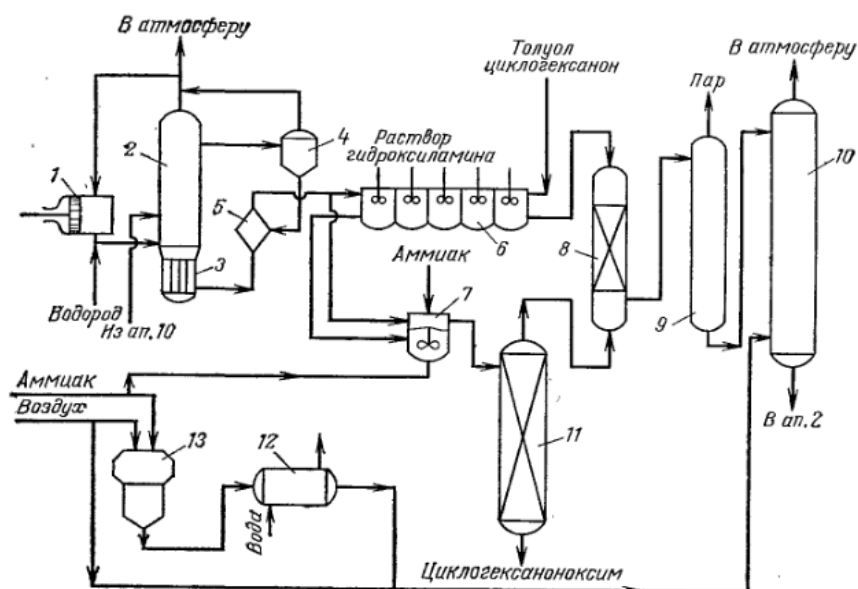


Рисунок 1.1 – Технологическая схема получения гидроксиламинфосфата по методу фирмы DSM

1 – компрессор; 2,13 - реакторы; 3,12 – холодильники; 4 – сепаратор;

5 – фильтр; 6- каскад реакторов; 7 – реактор нейтрализатор; 8,9,11 – колонны; 10 – абсорбер.

1.4 Метод каталитического восстановления оксида азота водородом

Сущность данного метода заключается в пропускании газообразной смеси окиси азота и водорода через водный раствор кислоты с суспендированным катализатором при постоянном перемешивании.

Параметры процесса:

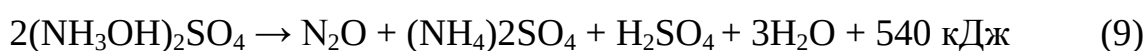
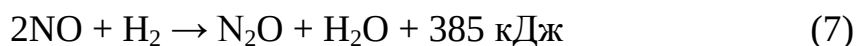
- температура 35-45°C;
- давление 45-60кПа;
- мольное соотношение водород:оксид азота = 1,7:1;
- катализатор платина, нанесенная на мелкодисперсный гранит;
- реакция протекает в каскаде реакторов смешения [3].

Реакции, протекающие в системе, делятся на основные и побочные.

Основная реакция



Побочные реакции



Чем выше температура процесса, тем выше скорость протекания реакций. Выбор оптимальной температуры 35-45°C обусловлен ускорением процесса коррозии оборудования при повышении температуры процесса и последующим отравлением катализатора вымываемыми в раствор металлическими ядами [4].

Оптимальное давление обусловлено техническим уровнем применяемого оборудования и его безопасной эксплуатацией.

Мольное соотношение водород:оксид азота (II) выше стехиометрического, что объясняется образованием аммиака при повышении данного соотношения и оксида азота (I) при его понижении.

Уменьшения содержания в системе свободной серной кислоты заметно снижает скорость реакции между оксидом азота (II) и водородом. Снижение концентрации кислоты ниже 10 г/л интенсифицирует процесс разложения ГАС с образованием сульфата аммония и оксида азота (I).

Для предотвращения побочных реакций в условиях пониженного содержания серной кислоты в систему дополнительно вводят водород.

Скорость процесса также лимитируется происходящей на поверхности катализатора абсорбцией газов кислотой и их диффузией в растворе к поверхности катализатора. Снизить влияние данного фактора на скорость протекания процесса возможно с помощью увеличения поверхности раздела фаз или интенсивным перемешиванием.

Стабильность протекания процесса и его высокую скорость обеспечивает поддержание количества катализатора на уровне 30-50 г/л.

Увеличивает скорость процесса и увеличение мольного соотношения водород:оксид азота (II), однако это влечет за собой снижение селективности и увеличение скорости образования аммиака.

Реакция образования ГАС на свежем катализаторе протекает на 60%, на остальные 40% приходятся побочные. Селективность катализатора в данном случае 60%. Степень отравления катализатора зависит по большей части от качества используемой серной кислоты.

Гидроксиламинсульфат, получаемый каталитическим восстановлением окиси азота, отличается от метода по Рашигу тем, что синтезируется из газообразных веществ. Взаимодействие ГАС с циклогексаноном с образованием сульфата аммония и циклогексаноноксима используется в производстве капролактама.

Технологическая схема получения ГАС методов каталитического восстановления окиси азота представлена на рис. 1.2.

Газообразная смесь аммиака, кислорода и водяного пара поступает в контактный аппарат 1, оснащенный платино-родиевыми сетками, на которых смесь окисляется в аммиак. Тепло экзотермической реакции используется в котле-утилизаторе, расположенном в нижней части контактного аппарата, для получения водяного пара.

Газовая смесь, охлажденная до температуры 600-650°C, смешивается с небольшим количеством водорода и подается в контактный аппарат 2, в котором в результате реакции выделяется вода, а оксид азота (II) восстанавливается до оксида азота (I). После этого смесь, проходя через котел-утилизатор 3, подается в холодильник-конденсатор 4, в котором происходит конденсация водяного пара. Образующаяся при этом 5-6%-ная азотная кислота выводится с установки.

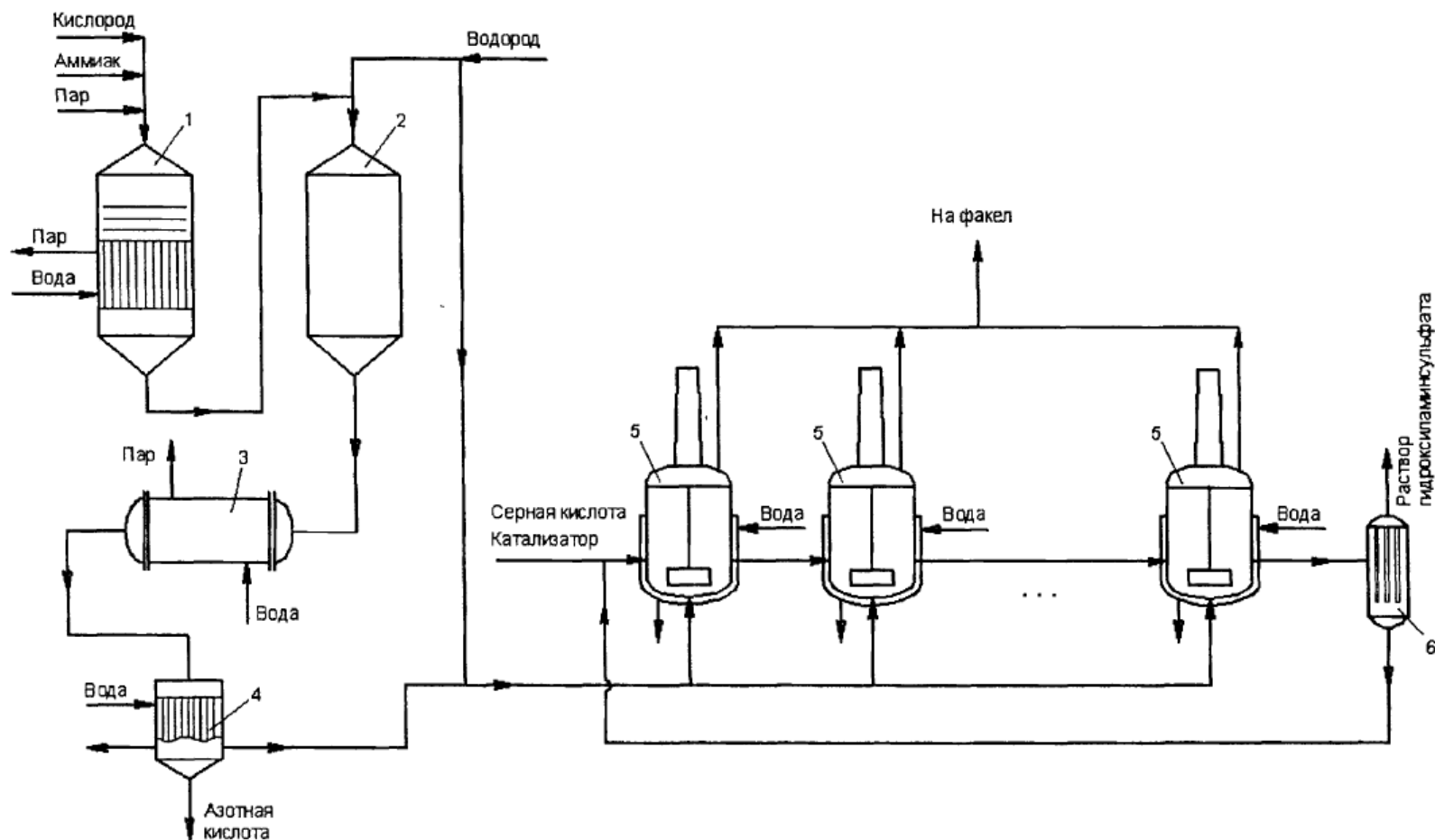


Рисунок 1.2 – Технологическая схема получения ГАС

1,2 – контактные аппараты; 3 – котел-утилизатор; 4 – холодильник-конденсатор; 5 – реакторы; 6 – фильтр.

Синтез ГАС осуществляется в каскаде реакторов (6 шт.). Газовая смесь подается параллельно в каждый реактор 5. Реакция протекает в объеме интенсивно перемешивающейся суспензии серной кислоты и платинового катализатора, которая перетекает из одного реактора в другой. ГАС, образовавшийся в результате реакции, отбирается через фильтр 6. Катализатор смывается с фильтра серной кислотой и возвращается в реактор 5. Непрореагировавшие газы, содержащие 50-70% об. водорода и 18% об. оксида азота, уводятся на факельную установку.

Недостатками данной технологии является низкая селективность, потери катализатора, невозможность дальнейшего использования газообразных отходов, низкая степень использования тепла, высокий процент побочных продуктов.

Существуют недостатки процесса, которые можно решить оптимизацией технологии синтеза:

- низкая степень конверсии водорода;
- потери катализатора;
- высокая энергоемкость процесса;
- невозможность использования высокого давления из-за технологических особенностей оборудования;
- негерметичность реакторов;
- большое количество отходов.

1.5 Технология получения ГАС ОАО «КуйбышевАзот»

Процесс получения гидроксилamina сводится к каталитическому восстановлению оксида азота водородом в разбавленной серной кислоте при

температуре 35 – 45 °С, давлении 45 – 60 кПа (0,45 – 0,69 кгс/см²). Соотношение водорода к оксиду азота составляет (1,7-1,8) : 1.

Катализатором процесса выступает платина, которая нанесена химическим способом на мелко-дисперсный графит.

Скорость процесса увеличивается с повышением температуры и давления.

Для проведения процесса выбрана оптимальная температура 35 – 45 °С, поскольку увеличение температуры выше принятой приводит к повышению коррозии оборудования, которая сопровождается вымыванием в раствор металлов, а металлы в свою очередь являются каталитическими ядами.

Давление устанавливается техническим уровнем применяемого оборудования и безопасностью для проведения процесса.

Процесс проходит при соотношении водорода к оксиду азота немного выше стехиометрического по основной реакции. Если соотношение выше оптимального, то наблюдается увеличение скорости побочных реакций с образованием аммиака, если же ниже, происходит увеличение скорости побочной реакции с получением гемиоксида азота.

При заданных условиях скорость реакции оксида азота и водорода уменьшается, также уменьшается количество свободной H_2SO_4 . При уменьшении массовой концентрации H_2SO_4 в растворе до 5 –10 г/дм³ наблюдается интенсивный процесс распада ГАС с получением сульфата аммония и гемиоксида азота, а также снижением объемной доли водорода в хвостовых газах.

Водород подается дополнительно для подавления побочных реакций, проходящих при низком содержании свободной H_2SO_4 , особенно в последние

реакторы каскада, при этом количество водорода в хвостовых газах постоянное.

На поверхности платины происходит восстановление водородом оксида азота, скорость процесса может ограничиваться скоростью диффузии газов в растворе к поверхности платины или скоростью абсорбции их кислотой.

Быстрое и тщательное перемешивание реакционной массы помогает снизить влияние этих факторов за счет повышения поверхности раздела фаз.

Катализатор в реакторах, а также его активность и селективность, играет важную роль в процессе получения ГАС. Массовая концентрация катализатора поддерживается в диапазоне 30 – 50 г/дм³, а необходимость его активности и селективности, обеспечивает стабильность ведения процесса и хорошую скорость реакции.

Под “активностью” по какому-либо продукту реакции (гидроксиламинсульфату), сульфату аммония, гемиоксиду азота) понимается масса оксида азота, превратившаяся в этот продукт за один час на один грамм платины.

Под “селективностью” понимается мольное (объемное) отношение оксида азота, восстановленного в гидроксиламинсульфат к прореагировавшему оксиду азота с образованием гидроксиламинсульфата, сульфата аммония, гемиоксида азота в процентах.

Активность и селективность катализатора поддерживается точным соблюдением соотношения водорода к оксиду азота в синтез-газе, регулированием степени отравления катализатора при восстановлении и периодичностью его частичной замены в нитках реакторов.

При повышении соотношения гидрирование оксида азота проходит с высокой скоростью, но при этом избирательность уменьшается за счет увеличения скорости получения аммиака; при понижении соотношения скорость гидрирования уменьшается, доля получившегося аммиака падает, но увеличивается скорость получения гемииоксида азота.

При применении не отравленного катализатора реакция получения ГАС проходит на 60 %, а побочная реакция с получением аммиака происходит 40 %, избирательность катализатора равна 60 %.

Частичным отравлением платины при регенерации побочные реакции резко подавляются, в результате чего селективность возрастает до 90 – 95 %.

Степень отравления катализатора зависит от ряда факторов, наиболее важным из которых является качество используемой серной кислоты. Мерой активности катализатора служит объемный расход H_2SO_4 , которая подается в каскад реакторов, при снижении происходит частичная замена катализатора в каскаде на восстановленный.

Каждые 2 – 3 недели в условиях оптимальной работы происходит замена единицы катализатора (800 кг).

В ходе процесса объем раствора увеличивается примерно на 6 %.

Водород, поступающий из сети предприятия, редуцируется и с давлением 120 – 200 Па ($1,20 - 2,0 \text{ кгс/см}^2$), поступает в рукавный фильтр Ф – 310 для очистки частиц от ржавчины, после чего направляется в смеситель С – 310 стадии 300, в реакторы Р – 113 А-Е и при пусках технологических ниток на розжиг в Р – 111А-Е (стадия 100).

Нитрозные газы соединяются с восстановленным водородом так, чтобы объемное отношение водород : оксид азота (в пересчете на 100 %

компоненты) на входе в реактор синтеза гидроксиламинсульфата составляло (1,7 – 1,8) : 1.

Ввиду того, что при получении смешанного газа в смесителе С – 310 возможно образование сухих нитрит-нитратных солей, поступлением в смеситель пара давлением не менее 0,15 МПа (1,5 кгс/см²) с массовым расходом 60 – 200 кг/ч увлажняется газовая смесь.

Газовая смесь с давлением 60 – 120 кПа (0,6 – 1,2 кгс/см²) и температурой не более 40 °С подается параллельно в реактора синтеза ГАС Р-310-315.

Реактор в виде вертикального цилиндрического аппарата с эллиптическими днищами, оснащенный мешалкой с частотой вращения 160 мин⁻¹. На верхней части вала перемешивающего устройства реакторов синтеза Р-310-315 установлена разбрызгивающая тарелка, предназначенная для омыwania верхней части корпуса реактора и удаления катализатора. Предусмотрена подача на орошение верхних крышек 19÷26 % серной кислоты с расходом 1 – 4 м³/ч на каждый реактор.

От прорыва газа используют уплотнение вала мешалки с помощью торцевого уплотнения. Обессоленная вода из напорного бака Е – 352 с Р более 130 кПа (1,3 кгс/см²) используется для охлаждения и в качестве затворной жидкости каскада «А» при снижении которого до 110 кПа (1,1 кгс/см²) автоматически останавливается стадия 300 (поз. PSL – 332).

При повышении температуры воды в торцевом уплотнении до 50 °С происходит отключение двигателя мешалки.

На каскадах «В» и «С» происходит централизованная система подачи затворной жидкости (химически обессоленной воды). Химически обессоленная вода (ВХО) из емкости Е-380 центробежными насосами Н-380/1,2 с расходом 1- 6,3 м³/ч проходит в межтрубное пространство

теплообменника Т-380, где происходит охлаждение обратной водой, которая подается в трубное пространство теплообменника до температуры 20-50 °С. Затем, ВХО проходит через фильтр Ф-380 к торцевым уплотнениям реакторов ГАС каскадов В,С с Р в диапазоне 0,2-0,45. На торцевое уплотнение реакторов синтеза гидроксиламинсульфата подается вода химобессоленная с Р в диапазоне 0,23-0,25 МПа. Вода химобессоленная, которая выходит из торцевого уплотнения реакторов ГАС объединяется в общий коллектор и попадает обратно в емкость Е- 380. Давление в коллекторе сохраняется на уровне 0,15-0,45 МПа.

Внутри реактор оборудован змеевиком, снаружи наварена рубашка из полутруб, предназначенных для охлаждения реакционной массы обратной водой.

Смешанный газ и нитрозные газы подаются в реактор снизу через распределительное устройство и вступают в реакцию перемешиваемой суспензии, которая состоит из H_2SO_4 и платинового катализатора, а газы, которые непрореагировали с Р 10 – 69 кПа (0,1 – 0,69 кгс/см²), с объемной долей водорода около 60 – 85 % и оксида азота менее 18 %, проходя сепаратор проходят в коллектор хвостовых газов. Очищенная H_2SO_4 с массовой долей 19 – 26 % насосом Н – 220 подается в напорную емкость Е – 322 с объемным расходом не более 32 м³/ч, который поддерживается автоматически клапаном на трубопроводе подачи серной кислоты, откуда через фильтр Ф – 320 или “утку” (петлевой гидрозатвор) поступает в головной реактор Р – 310.

Влага, которая накапливается в хвостовой части коллектора смешанного газа периодически отводится через конденсатоотводчики в Е-313.

Приготовленный на стадии 400 платиновый катализатор обессоленной водой смывается в предреактор Р – 316 и затем подается в реактор Р – 310.

Суспензия катализатора проходит из одного реактора в другой с получением ГАС, концентрация которого увеличивается от реактора к реактору и составляет в последнем реакторе Р – 315 значения более 275 г/дм³.

Температура А, В, С TIRC-303..308 в каждом из реакторов в пределах 35 – 45 °С поддерживается автоматически за счет подачи оборотной воды в рубашки реакторов и охлаждающие змеевики.

Раствор продукта, который выходит из реактора Р – 315, направляется в отделитель, где разделяется жидкость и газовая фаза. Высотой установки отделителя определяется уровень суспензии в нитке реакторов.

Из отделителя раствор с массовой концентрацией ГАС более 275 г/дм³, свободной H₂SO₄ менее 35 г/дм³ и сульфата аммония менее 20 г/дм³ и поступает в промежуточную емкость Е – 320. Для отделения катализатора из производственного раствора суспензия из емкости Е – 320 периодически отсасывается вакуум-насосом В – 320, через свечевой фильтр Ф – 320 в емкость Е – 323.

Задержанный на фильтре катализатор вымывается в реактор Р – 310 серной кислотой, поступающей из напорной емкости Е – 322 или раствором ГАС от насоса Н-320.

Процесс поступления продукта из емкости Е – 320 в емкость Е – 323 через фильтр Ф – 320 автоматизирован и выполняется по специальной программе. Программа включает в себя автоматическое открытие и закрытие соответствующих отсекающих устройств, обеспечивающее чередование режимов фильтрации готового продукта и промывки фильтра серной кислотой (раствором ГАС) в зависимости от уровня в емкости Е – 320.

Раствор гидроксиламинсульфата из емкости Е – 323 насосом Н – 320 через фильтры Ф – 330, Ф – 331, Ф – 332, Ф – 333 подается в емкости готового продукта Е – 330, Е – 331, Е – 332, Е – 333. Из емкостей готового

продукта Е – 330, Е – 331, Е – 332, Е – 333 насосом Н–330, Н – 331 гидроксиламинсульфат отправляется потребителю.

Хвостовые газы из реакторов Р – 310÷315 проходят сепаратор Ф – 313 и с объемной долей гемеоксида азота менее 10,5 поступают на факельную установку (стадия 700) для сжигания.

При контакте водорода и оксида азота катализатором повышает температуру, что приводит к воспламенению смеси газов, поэтому трубопроводы и аппараты, промывают H_2SO_4 и обессоленной водой.

Сепараторы хвостовых газов и линии смешанного газа каждого реактора промываются серной кислотой перед каждым пуском реакторов, после каждой остановки, в режиме постоянной эксплуатации 1 раз в смену или при нарушении температуры хвостового газа.

Промывная вода отделяется в сепараторе Ф – 313 и собирается в гидрозатворе Е – 313, откуда через свечевой фильтр Ф – 340 поступает в дренажный бак Е – 316 и далее погружным насосом Н – 316 откачивается через свечевой фильтр Ф - 401 в емкость Е – 406 (стадия 500).

Для безопасности процесса предусмотрено автоматическое завершение подачи водорода и оксида азота в смеситель С – 310 со сбросом давления из ниток реакторов на факел при дезорганизации параметров:

- понижение давления водорода перед смесителем С – 310 до 105 кПа (1,05 кгс/см²)

- понижение давления оксида азота после скруббера К – 120 до 60 кПа (0,6 кгс/см²)

- понижение давления газовой смеси после смесителя С – 310 до 50 кПа (0,5 кгс/см²)

- понижение давления воздуха КИП до 370 кПа (3,7 кгс/см²)
- понижение давления хвостовых газов до 3 кПа (0,03 кгс/см²)
- понижение давления воды к торцевым уплотнениям реакторов до 110 кПа (1,1кгс/см²)
- повышение объемной доли гемииоксида азота в хвостовых газах до 12,5 %
- понижение соотношения объемных расходов водород : окись азота 1,0:1,0

При этом происходит автоматическая подача азота безопасности с давлением 90 – 110 кПа (0,9 – 1,1 кгс/см²) в смеситель С – 310 и реакторы Р – 310÷315 продуваются азотом на факел [52].

Технологическая схема представлена на рис. 1.3

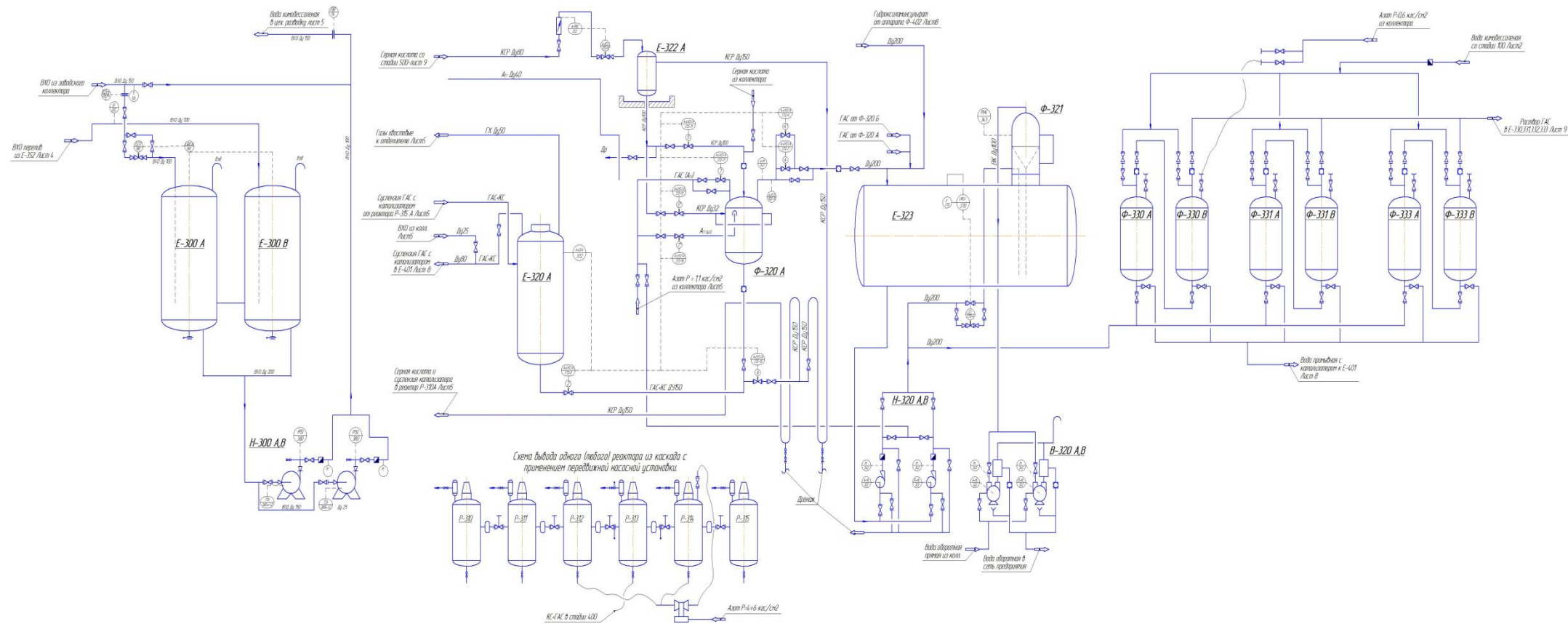


Рисунок 1.3 – Технологическая схема синтеза ГАС ПАО «КуйбышевАзот»

Глава 2.0. Анализ реакторов смешения с участием трех фаз

2.1 Конструкции реакторов для синтеза ГАС

Синтез ГАС методом каталитического восстановления окиси азота представляет собой трехфазный катализ: реакция протекает в системе газ-жидкость, а катализатор является твердой фазой.

Конструкция реакторов для такого процесса имеет большое значение. Существует несколько вариантов осуществления процессов в трехфазной системе [5,6,7,8,9,10]. Возможность применения теории изотропной турбулентности к описанию процесса массопередачи в системе газ-жидкость описаны в работе [10]. Для этого использовались три цилиндрических сосуда с отражательными перегородками, перемешивание осуществлялось четырехлопастными мешалками. В результате исследования был определен коэффициент массопереноса и сделан вывод о том, что теория изотропной турбулентности совпадает с результатами эксперимента.

Каталитический реактор для трехфазной системы предложен в работе [8]. Он представляет собой вертикальный аппарат со взвешенными в потоке жидкости частицами катализатора. Перемещение суспензии внутри реактора осуществляется газлифтом, в конце которого выделяются пузырьки газа, выводимые из реактора. Твердые частицы катализатора из суспензии выделяются гидроциклоном.

Создание вихревого слоистого потока обеспечивает более высокую скорость массопереноса. Реактор с таким принципом работы описан в работе [5].

Патент [6] предлагает реактор для трехфазной системы без перемешивающего устройства и без использования циркуляционных насосов. Внутри реактор оборудован вертикально расположенными

перегородками, вдоль которых реакционная смесь поднимается и опускается, образуя циркуляционный поток.

В работе [7] описываются методы псевдооживления и конструкции реакторов с трехфазным псевдооживленным слоем. Первый метод псевдооживления осуществляется с помощью газораспределительной решетки, второй – конической воронки, третий – конической воронки с перфорированными стенками. В работе также исследованы характер движения твердых частиц, фазовое равновесие при различных условиях процесса, влияние формы, измельчения, агломерации твердых частиц.

В работе [11] предложены принципы классификации аппаратов для трехфазных систем и предложены к рассмотрению реакторы со стационарным слоем твердой фазы, псевдооживленным и взвешенным.

Исследование [12] предлагает классификацию реакторов со псевдооживленным и взвешенным слоем твердой фазы. В работе в качестве реакторов со взвешенным слоем рассматриваются реактор «Эрлифт», оборудованный циркуляционной трубой и внешним контуром циркуляции, а также реактор с форсунками для ввода газожидкостной эмульсии. В качестве реакторов с псевдооживленным слоем приведены в пример реакторы с прямотоком и противотоком газовой и жидкой фаз в случае, когда одна фаза является дисперсной.

Наиболее распространенные типы реакторов для трехфазных систем описаны в работе [13]. Рассмотрены реакторы для гидрирования жидких сред газообразным водородом при избыточном или высоком давлении с катализаторами на основе никеля Ренея или палладия, реакторы со взвешенным слоем катализатора с встроенным или выносным холодильником, реакторы со стационарным слоем катализатора, периодический реактор системы Buss с выносным холодильником и встроенным инжектором, многоколонный реактор, змеевиковый реактор,

реактор колонного типа с регенерацией катализатора, многосекционный реактор колонного типа с промежуточными слоями инертного тела, полочные реакторы с движущимся слоем катализатора.

Область применения трехфазных реакторов, классификация трехфазных процессов по масштабу реализации, по способу организации потоков, по природе твердой фазы, принципы выбора типа реактора описаны в работе [14].

Трехфазный катализ может быть осуществлен в аппаратах двух типов:

- 1) Аппарат, в котором три фазы находятся во взвешенном состоянии;
- 2) Аппарат с неподвижным слоем катализатора, в котором осуществляется прямоточный или противоточный контакт жидкости и газа.

2.1.1 Реактор синтеза ГАС с перемешивающим устройством

Такой тип реактора описан в работах [15,16]. Принципиальная схема реактора представлена на рис. 2.1.

В таком реакторе для равномерного распределения реагентов по всему объему реактора используется газораспределительное устройство. Односекционное статическое перемешивающее устройство с усеченными трапецевидными лопастями обеспечивает требуемую интенсивность перемешивания реагентов по всему объему жидкой фазы. Устройство подачи жидкости, представляющее собой наклонную тарелку с 60 отверстиями диаметром 5 мм, уменьшает унос непрореагировавших газов и потери катализатора, уносимого продуктами реакции [16].

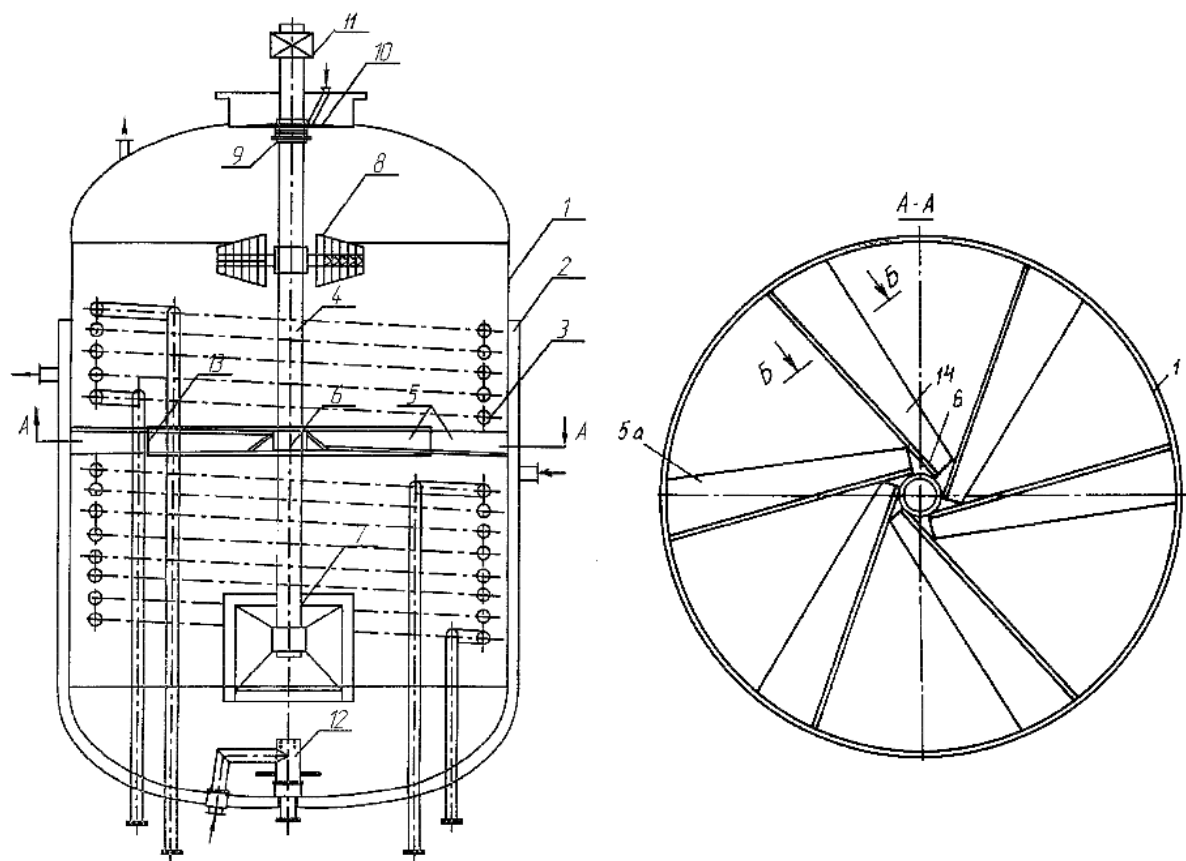


Рисунок 2.1 – Реактор синтеза ГАС с перемешивающим устройством

1 - корпус реактора; 2 - теплообменная рубашка; 3 - змеевиковый теплообменник; 4 - консольный вал; 5 - статическое перемешивающее устройство консольного типа; 6 - опора для подшипника; 7 - подшипник; 8 - лопасти пропеллерного типа; 9 - опора крепления змеевиков; 10 - клетьевая мешалка; 11 - пеногаситель; 12 - продольно-разъемная муфта; 13 - разбрызгиватель; 14 - привод из редуктора и двигателя;

Для повышения диспергирования газовой фазы, реактор может быть снабжен циркуляционным насосом [15].

Реакторы со взвешенным слоем катализатора обеспечивают эффективную массо- и теплорепедачу. Из недостатков можно отметить сложность разделения продуктов реакции и катализатора и осуществления непрерывного процесса.

2.1.2 Реактор синтеза ГАС с неподвижным слоем катализатора

На рис. 2.2 представлен реактор синтеза ГАС с неподвижным слоем катализатора [59]. Реактор снаружи оснащен полутрубным змеевиком. Трубный змеевик расположен внутри реактора, где также расположен слой катализатора. Вихревой диспергатор, обеспечивающий подвод водорода, оксида азота и жидкости, расположен в нижней части корпуса реактора. Серная кислота подается сверху реактора для омыwania внутренних поверхностей реактора во избежание взрывоопасных скоплений нитрит-нитратных солей и их контакта с газом.

Газожидкостной поток после диспергатора проходит через катализаторный пакет. Газовые пузырьки при этом, поднимаясь снизу вверх, претерпевают процесс дробления и растворения – идет активная реакция. Нерастворенный газ в верхней части реактора образует пену, именно в этой области происходит активное образование ГАС.

Штуцер ввода газовой смеси такого реактора может быть разделен на два отдельных ввода водорода и оксида азота. Части катализаторного пакета могут быть выполнены с чередованием частей пакетов с проволокой и углеродным волокном.

В качестве перемешивающего устройства может использоваться насос, всасывающий трубопровод которого подсоединен к верхней части реактора под слоем жидкости, а нагнетающий – к вихревому смесителю нижней части днища [17].

Применение реакторов с неподвижным слоем катализатора позволяет исключить из процесса стадию сепарации катализатора.

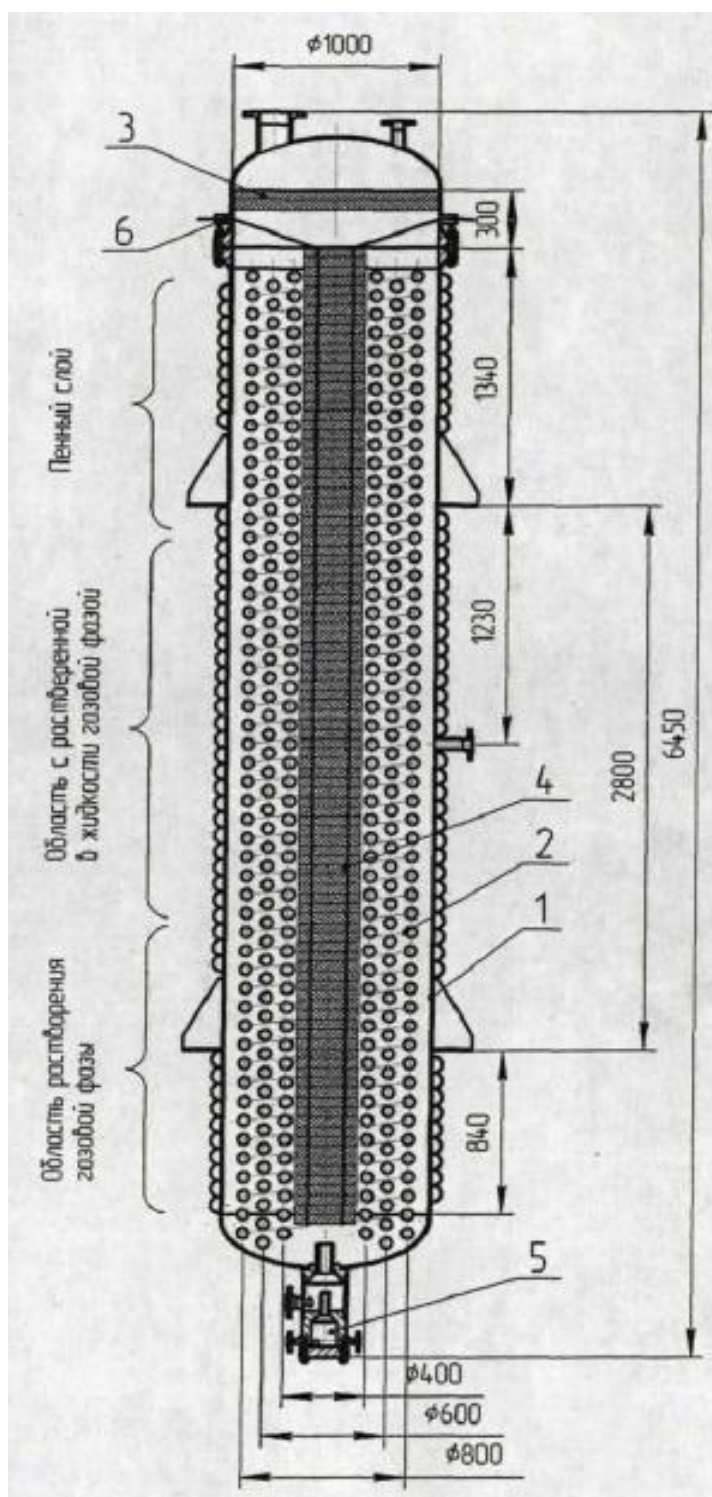


Рисунок 2.2 – Реактор синтеза ГАС с неподвижным слоем катализатора

1 – корпус; 2 – трубный змеевик; 3 – пеногаситель; 4 – катализаторный пакет со стержневыми излучателями; 5 – вихревой

диспергатор; б – ультразвуковая колебательная система.

2.2 Гидродинамика

В трехфазной системе гидродинамика перемешивания зависит от концентрации и размеров твердых частиц [18,19,20,21, 22]. Чем больше частица, тем больше поверхность контакта газовой и жидкой фаз; чем больше концентрация частиц, тем больше размеры газовых пузырей [18,21].

Влияние интенсивности перемешивания на трехфазную систему отражено в работах [24,25,23].

С увеличением интенсивности перемешивания возрастает поверхность раздела фаз газ-жидкость. Твердое вещество гомогенно распределено, при высокой степени перемешивания, когда величина поверхности раздела фаз может быть выше значения, которое характерно для двухфазной системы газ – жидкость [23].

Интенсивность перемешивания также влияет на распределение твердой фазы [25].

Основная проблема трехфазных реакторов связаны с устойчивостью работы. Данная проблема освещается в работах [26,27,28,29].

Устойчивость работы трехфазного реактора связана с множеством стационарных состояний [28]. В работе [27] проведен разбор условий множественности в трехфазном адиабатическом барботажном реакторе стационарных состояний и реакторе с перемешивающим устройством для простой реакции на основе диффузионной модели, которая протекает на поверхности катализатора и в жидкой фазе.

Режим «захлебывания» трехфазных реакторов с перемешиванием и его характеристики экспериментально исследованы в работе [29]. Выяснено,

что данное состояние возникает в зависимости от частоты вращения мешалки, скорости газового потока, размера реактора и вязкости жидкости.

Исследование [27] предлагает классифицировать трехфазные реакторы по способу упорядочения структуры потоков. В работе приведены диаграммы расположения гидродинамических зон в реакторах с подвижной твердой фазой с мешалками и перемещением фазы за счет энергии газо-жидкостных потоков.

Обобщены основные проблемы гидродинамики трехфазных реакторов в публикациях [30,31,32,33]. В работе [31] отмечены достоинства таких реакторов: изотермические условия, вызванные интенсивным перемешиванием всех фаз; высокие значения коэффициентов теплоотдачи; непрерывный ввод и вывод катализатора. Представлены алгоритмы расчета минимальных скоростей псевдооживления.

Исследование некаталитических и гетерогенно-каталитических процессов в газо-жидкостных реакторах с твердыми частицами во взвешенном слое описывается в публикации [33]. В работе рассматриваются гидродинамика потоков; распределение газовых пузырьков по размеру; определены коэффициенты продольного и радиального перемешивания; удельная поверхность раздела фаз; диаметр пузырей.

Таким образом, при изучении гидродинамики в трехфазном реакторе нужно контролировать:

- фазовый состав среды;
- влияние твердых частиц на фазовый состав системы;
- влияние интенсивности перемешивания на суспендирование твердых частиц и межфазовую поверхность;
- устойчивость работы реакторов.

2.3 Области протекания реакции и массопередача.

В работах [36,37,34,35] показаны результаты изучения зависимости гидродинамики от скорости реакции в трехфазном реакторе с мешалкой. Влияние области прохождения гетерогенно-каталитической газожидкостной реакции гидрирования на катализаторе с перемешивающим устройством рассмотрено в работе [36]. На трехфазную систему оказывает влияние концентрация катализатора, давление, расход газа, температура и скорость вращения перемешивающего устройства.

В работе [37] рассмотрены результаты исследования реакции гидрирования на катализаторе в реакторе с перемешиваемым устройством. Граница, образованная при переходе одного режима в другой находится в зависимости от частоты вращения мешалки и скорости газа, и характеризуется концентрацией катализатора в жидкости.

В работе [35] рассмотрены результаты изучения зависимости перемешивания в трехфазном реакторе на скорость гидрирования. Рассмотрены два типа мешалок — лопастная и турбинная с наклоном лопастей 30° . В исследованиях контролировались и корректировались давление и температура. Константа скорости, находится в зависимости от температуры. Она рассмотрена с учетом уже известных зависимостей интенсивности перемешивания на объемный коэффициент массопереноса и межфазную поверхность.

Сравнение расчетных и опытных данных подтверждает возможность применения теоретических предпосылок для определения скорости процесса.

В работах [40,38,39,41] рассматривается потребность учета фактора смачиваемости в трехфазных реакторах при рассмотрении кинетики реакций.

В работе [41] рассматривается необходимость смачиваемости поверхности катализатора. Результатами экспериментальной оценки в периодически действующем реакторе общей скорости реакции с рециклом с трехфазным слоем. Является понимание, что при увеличении скорости жидкости и газа происходит нарастание общей скорости реакции. Но при высоких скоростях газа возрастание его скорости приводит к снижению скорости реакции в связи с образованием зон, которые не смочены катализатором. От скорости жидкости и газа зависит значение эффективности смачивания катализатора.

Факторы, которые оказывают влияние на массопередачу:

- гидродинамика в трехфазном реакторе;
- диффузионные процессы;
- смачиваемость поверхности катализатора.

2.4 Кинетика

В работе [42] рассмотрена кинетика процессов в трехфазных реакторах. Сравнение кинетических результатов, которые получены в дифференциальном реакторе заполненном жидкостью с фиксированным слоем твердого катализатора и в реакторах с твердой фазой, жидкостью и газом, двух типов методом газохроматографического анализа рассмотрено каталитическое окисление SO_2 воздухом в присутствии воды на активированном угле. Реактор представляет собой стеклянную трубку, заполненную жидкостью, которая содержит смесь частиц катализатора и непористой керамики.

В качестве трехфазных реакторов применяют плексигласовые установки двух типов. Первый с неподвижными кольцевыми корзинками, которые заполнены катализатором, и центральным перемешивающим

устройством. Второй с вращающимися на центральном валу крестообразными корзинками, которые заполнены катализатором. В работе показано, что в рассмотренных условиях массопередача, проводимая от газа к жидкости и от жидкости к твердой частице не ограничивала процессов.

В работах [43,44] приведен обзор литературы по исследованию трехфазных реакторов с суспендированным катализатором. Примером служат реакции типа $A(г)+B(ж) \rightarrow P(ж)$ между жидким и газообразным реагентами на твердом суспендированном катализаторе [43] изучены этапы гетерогенно- каталитического процесса и найдены скорости протекания отдельных стадий. Рассмотрены соотношения с учетом скорости процесса внешней массопередачи для расчета общей скорости процесса. Изучены методы расчета скорости процессов диффузии внутри зерна катализатора и рассмотрены формулы, которые определяют для различных кинетических моделей модуль Тиле и фактор эффективности. Рассмотрены вопросы избирательности для сложных последовательно- параллельных реакций. Осуществлено математическое моделирование реактора полупериодического действия, непрерывно поступающий газ в реактор, выводится из него, а твердый катализатор и жидкость поступают в него периодически. Определены условия суспендирования катализатора и минимальная частота вращения мешалки, которая обеспечивает состояние суспендирования. Рассмотрены методы определения кинетических параметров реакций.

В работе [44] приведено описание использования ячеечной модели расчета для трехфазных реакторов систем газ — жидкость — твердый катализатор учитывает сопротивление массопереносу, с кинетикой реакции общего типа, а также случаи очень быстрого и очень медленного массопереноса в системе жидкость - газ.

Приведены уравнения материального баланса в условиях изотермического процесса для каждой ячейки и приведена

последовательность их решения. Изучено влияние коэффициентов массопереноса в системе жидкость - газ, соотношения реагентов, числа ячеек идеального перемешивания, а также на состав реагирующей смеси влияние размера частиц катализатора. Этот метод применен для расчета конверсии в окисления водных растворов муравьиной кислоты кислородом воздуха при t 240 °С и P 40 атм.

В качестве основных кинетических факторов выделяют:

- скорость вращения мешалки,
- концентрация твердых частиц, температура, давление;
- химическая кинетика и массоперенос.

Глава 3.0. Катализаторы процесса получения ГАС

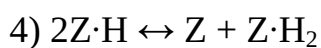
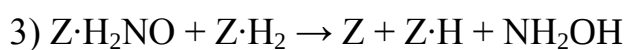
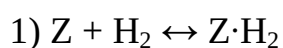
В качестве катализаторов процесса получения ГАС могут использоваться платина, палладий или золото. Данные металлы нанесены на носители с развитой поверхностью, устойчивые к действию кислоты [2].

В качестве катализаторов могут использоваться сплавы металлов с различными добавками – серебром, ртутью, свинцом и др. Например, в патенте [45] предложен катализатор на основе 5% золота и 1% иридия.

В работе [46] исследованы катализаторы получения гидроксиламина на основе палладия с добавками платины на углеродном носителе. Катализаторы показали высокую активность – 25 г гидроксидамина на 1 г Pd, селективность составила больше 90%.

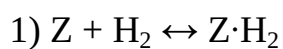
Механизмы каталитических реакций можно представить следующим образом [2(16)-47]:

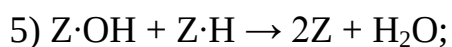
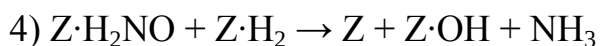
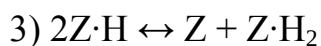
- для реакции (5):



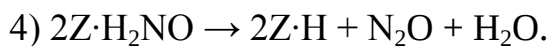
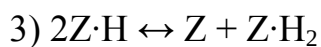
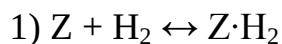
Здесь и далее Z – центр абсорбции на поверхности катализатора;

- для реакции (6):





- для реакции (7):



Скорость гидрирования окиси азота может лимитироваться скоростью абсорбции газов кислотой и скоростью диффузии газов в жидкости к поверхности катализатора [50,51,48,49].

Скорость образования ГАС напрямую зависит от количества катализатора (рис. 3.1).

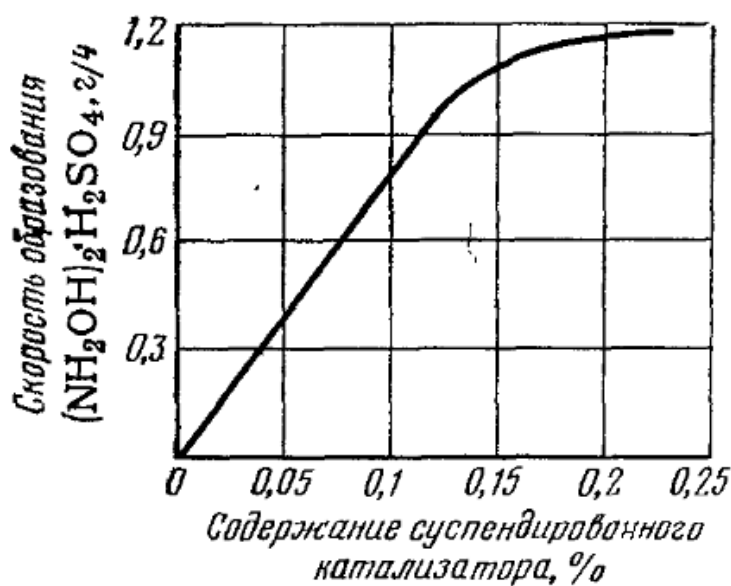


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости образования ГАС от количества катализатора

Глава 4.0. Оптимизация процесса получения ГАС

4.1 Выбор конструкции реактора для синтеза ГАС

Реакторы с неподвижным слоем катализатора, в отличие от реакторов с суспендированным катализатором, позволяют использовать более высокие рабочие давления; исключить стадию фильтрации продукта от катализатора и стадию регенерации катализатора; осуществить непрерывный процесс. Однако при работе с таким реактором возникают проблемы, связанные с контролем температурного режима и потерей тепловой устойчивости.

В качестве реактора синтеза ГАС в данном проекте принимаем аппарат с неподвижным слоем катализатора, изображенный на рис. 4.1 [17].

В качестве перемешивающего устройства используется насос. Стержневой излучатель, снабженный устройством регулирования амплитуды и частоты колебаний, выполнен с набором лопастей по высоте стержня и реактора. Катализатор в виде покрытия нанесен на проволочный пакет цилиндрической формы. Проволочная навивка в пакете набрана из условия достижения поверхности катализатора в 25 м^2 на литр занимаемого объема.

Реализация единичной – бескасадной – установки реакторов предпочтительна. Каскад в данном случае заменяется внутренним циркуляционным повторением. Требуемых выход ГАС достигается использованием набора параллельно работающих реакторов. Данное решение позволит снизить энергозатраты в 10 раз. Снижается расход катализатора.

В качестве катализатора в данном проекте предлагается использовать палладиево-платиновую чернь, нанесенную на проволоку, содержащую 12% палладии и 0,1% платины. Такой состав позволяет увеличить количество получаемого ГАС до 25 г/ч на 1 г катализатора при селективности в 93% [44].

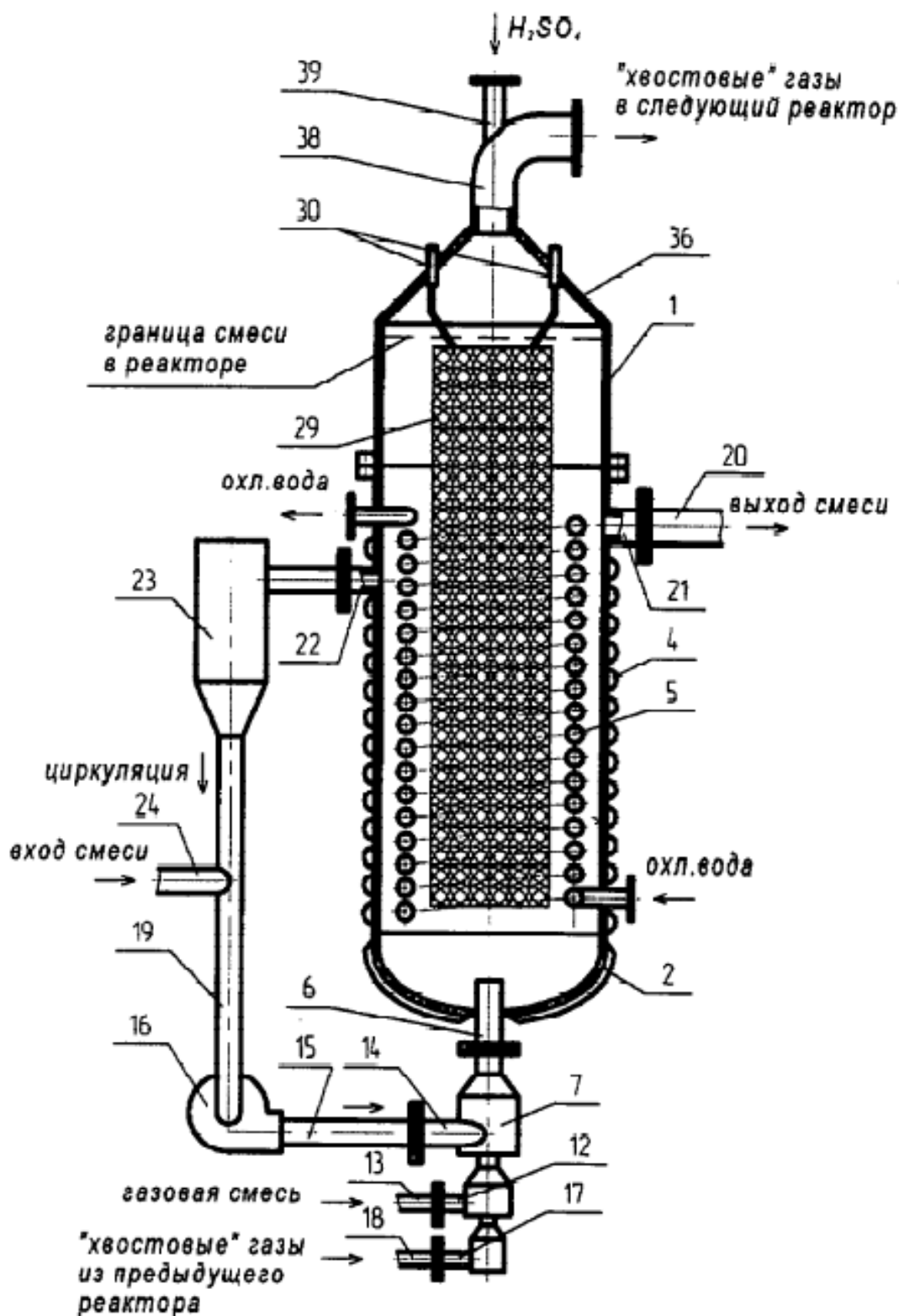


Рисунок 4.1 – Реактор синтераз ГАС

1 – корпус реактора; 2 – эллиптическое днище; 4 – полутрубный змеевик; 5 – трубный змеевик; 6 – штуцер; 7 – вихревой смеситель; 12 – штуцер ввода газовой смеси; 13 – трубопровод; 14 – штуцер; 15 –

трубопровод нагнетания; 16 – насос циркуляционный; 17 – штуцер; 18 – трубопровод хвостовых газов предыдущего реактора (в схеме установки реактора в каскад); 19 – всасывающий трубопровод; 20 – трубопровод; 21 – штуцер вывода готовой смеси; 22 – штуцер; 23 – антикавитационный дегазатор; 24 – трубопровод готовой смеси из предыдущего реактора (в каскаде); 29 – катализаторный пакет; 30 – стержни-излучатели колебательной энергии; 36 – верхнее днище; 38 – отвод «хвостовых газов»; 39 – штуцер подачи серной кислоты для омыwania внутренней поверхности реактора.

Реактор представляет собой вертикальный аппарат, оснащенный снаружи полутрубным змеевиком, а внутри – трубным змеевиком. Внутри корпуса также размещен катализаторный пакет, соединенный со стержневыми излучателями ультразвуковых колебаний.

Работа реактора заключается в следующем: газожидкостная смесь со скоростью около 20-25 м/с проходит через катализаторные пакеты. При этом происходит дробление и растворение пузырьков газа, которые растворяются в жидкости, поднимаясь вверх. Осуществляется активная реакция. Нерастворенный газ образует в верхней части реактора пенный слой, именно в этой области идет наиболее активный синтез ГАС.

Перемешивание внутри реактора осуществляется за счет работы ультразвукового аппарата, представляющего собой электронный генератор и ультразвуковую колебательную систему с рабочим инструментом. Электронный генератор необходим для преобразования электрической энергии в электрические колебания ультразвуковой частоты. Рабочий инструмент представляет собой стержень, помещенный внутрь реактора и соединенный с катализаторными пакетами в центральной части аппарата. Колебания стержневого излучателя передаются катализатору в диапазоне частот 10-25 кГц.

Проволочный катализаторный пакет может быть разделен на несколько частей (рис. 4.2, 4.3, 4.4). Между пакетами могут быть установлены пружинящие узлы, для создания дополнительных колебаний (рис. 4.2), лопасти вторичного диспергирования (рис. 4.3) или прослойки из углеродного волокна (рис. 4.4)

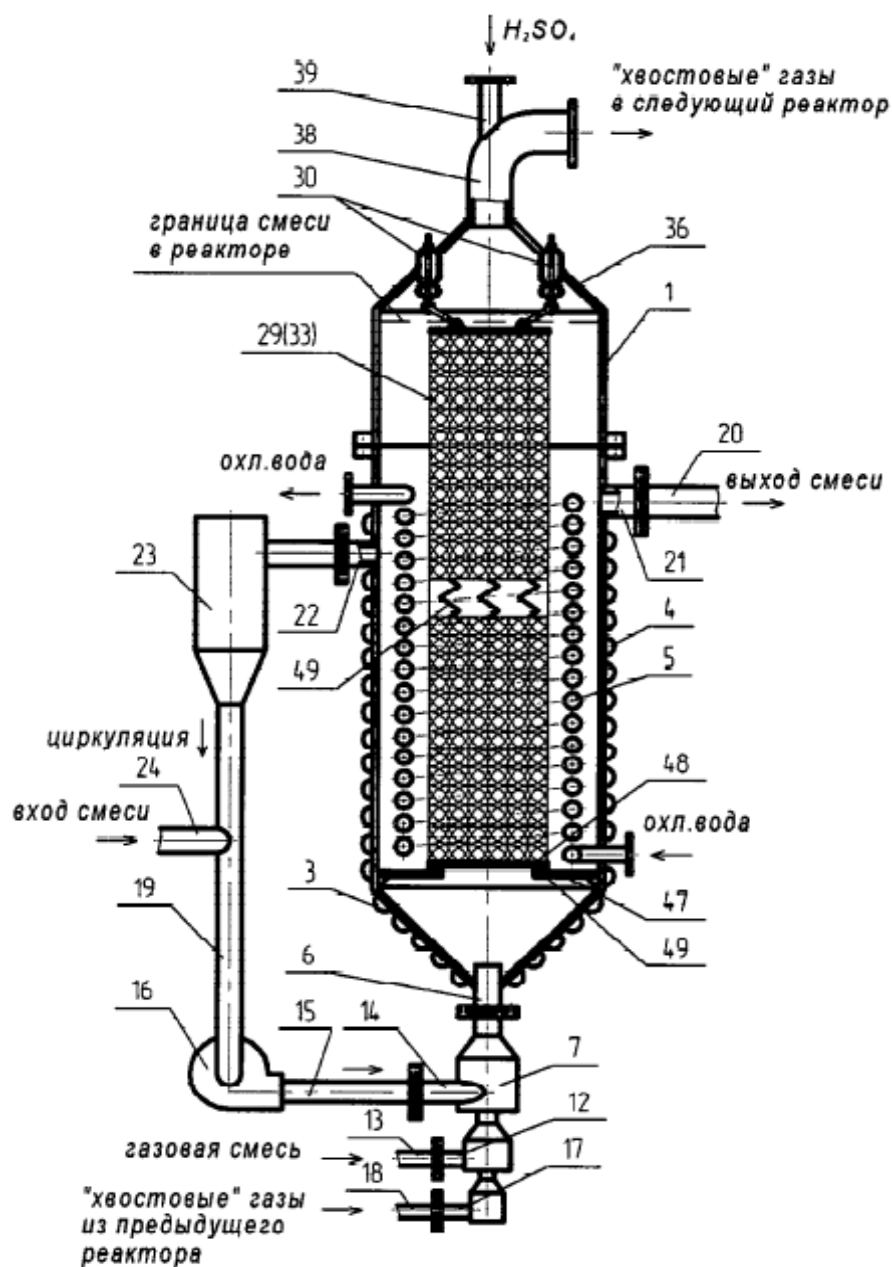


Рисунок 4.2 – Реактор синтеза ГАС с пружинящими узлами, разделяющими катализаторные пакеты

49 – пружинящие узлы.

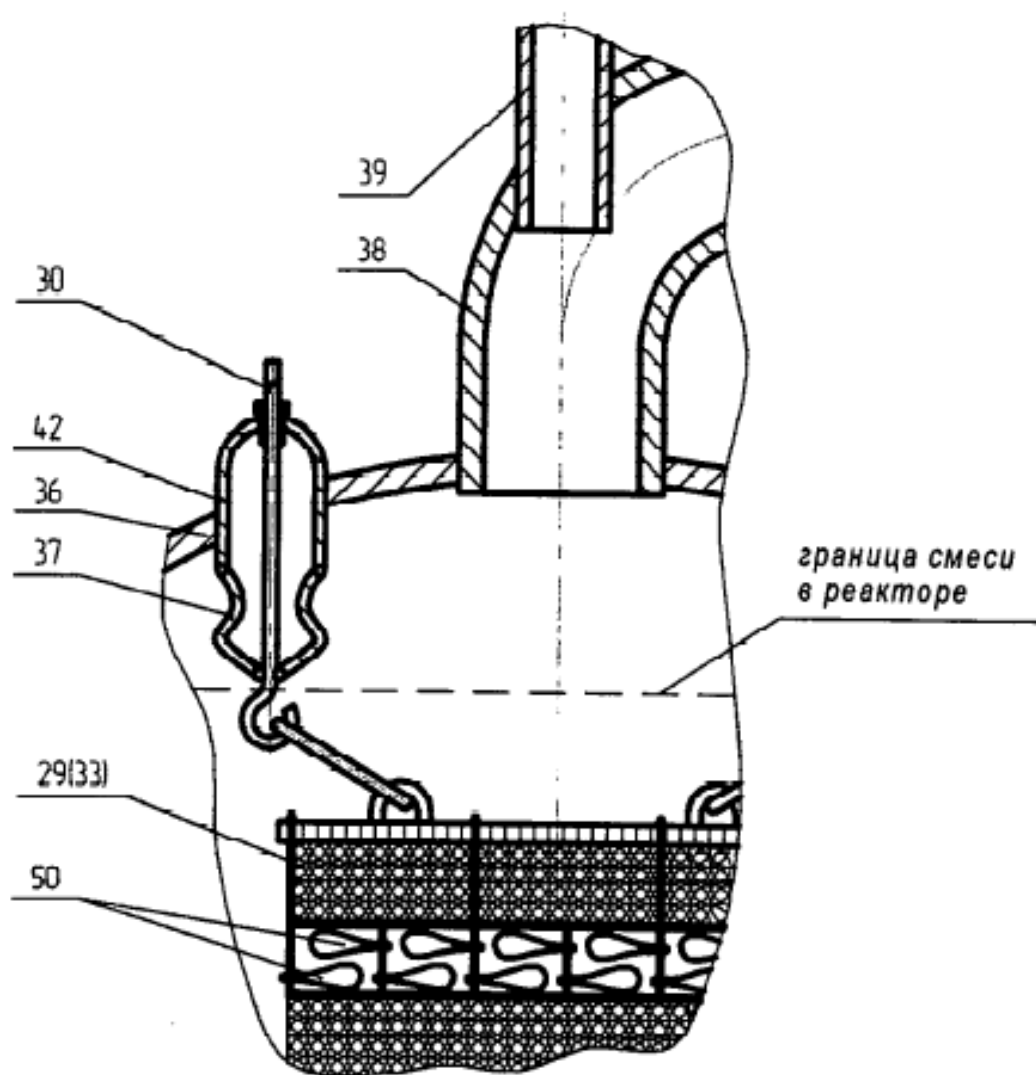


Рисунок 4.3 – Фрагмент верхней части реактора с узлом прохода стержневого излучателя и катализатором в виде проволочного пакета из нескольких частей с размещенными в промежутке лопастными элементами вторичного диспергирования

37 – линзовый компенсатор; 42 – патрубковая часть; 50 – лопасти вторичного диспергирования.

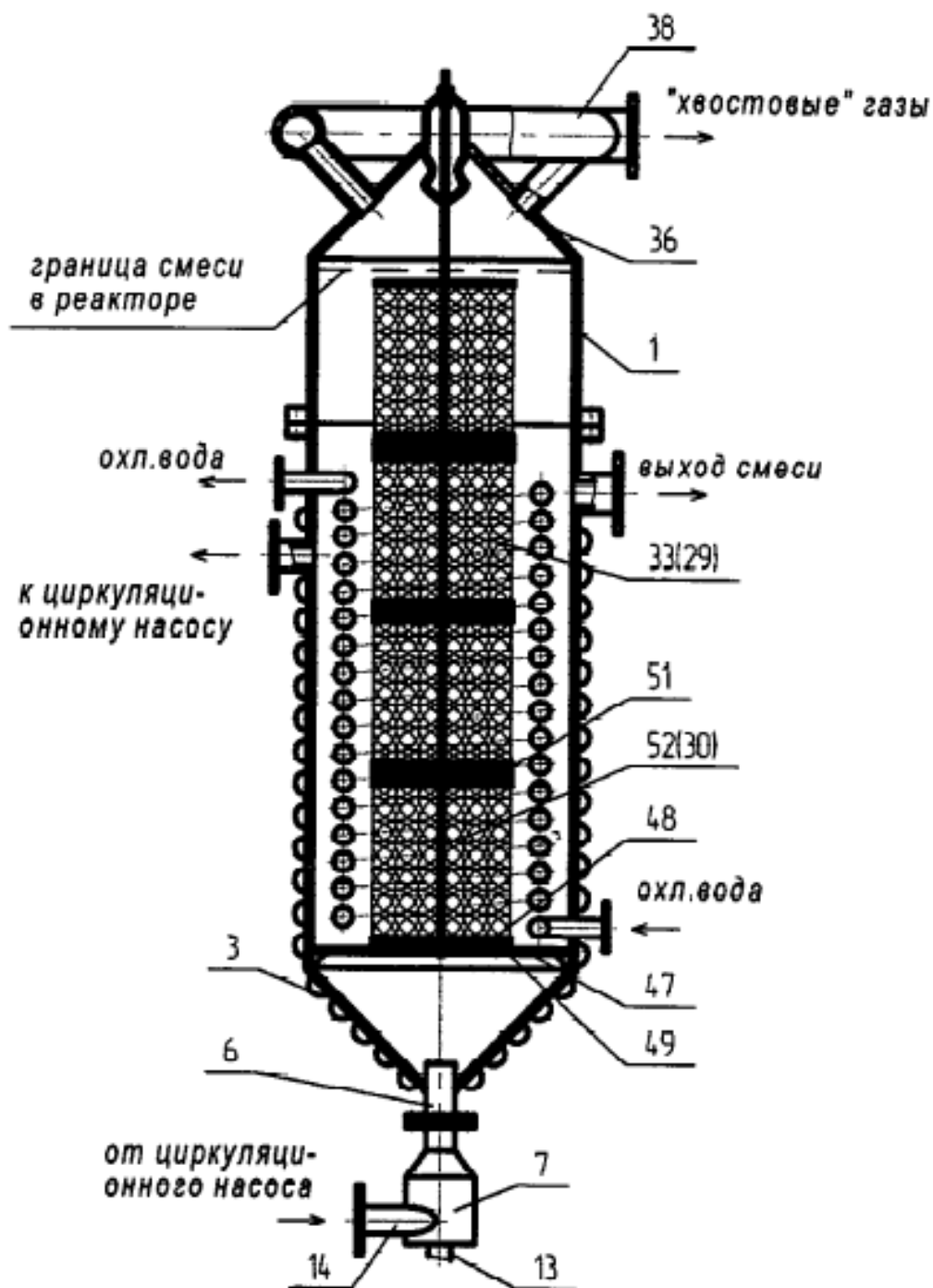


Рисунок 4.4 - конструкция реактора с центральным стержнем набора-крепления частей проволочных пакетов, совмещенным со стержневым излучателем

47 кольцо перекрытия байпасного промежутка; 48 – нижнее каркасное кольцо; 51 – прослойка из углеродного волокна; 52 – центральный стержень, совмещенный со стержневым излучателем 30.

4.2 Материальный баланс реактора синтеза ГАС

Материальный баланс реактора рассчитываем, исходя из условий:

- производительность существующей установки получения ГАС 57,6 тыс. тонн в год;
- селективность катализатора 93%;
- мольное соотношение водород:оксид азота(II):серная кислота = 1,8:1:0,6;
- мольное соотношение побочных продуктов реакции сульфат аммония:оксид азота (I) = 1:2;
- массовая доля серной кислоты в водном растворе 20%

В промышленности процесс осуществляют в каскаде шести реакторов. В данном проекте предлагаем заменить существующую каскадную схему работы реакторов смешения на параллельно работающие реакторы с неподвижным слоем катализатора в количестве 4 шт. Требуемая производительность в таком случае достигается за счет применения более активного катализатора, необходимая скорость контакта с которым реакционной смеси меньше практически в два раза.

Рассчитаем производительность одного такого реактора.

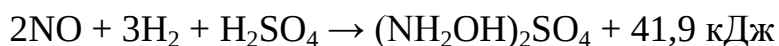
Суточная производительность установки:

$$G_{\text{сут}} = \frac{57600}{365} = 157,8 \text{ т/сут} = 6575 \text{ кг/ч}$$

Производительность одного реактора:

$$G_p = \frac{6575}{4} = 1644 \text{ кг/ч}$$

Основная реакция, протекающая в реакторе:



Рассчитаем количество реагентов, необходимое для получения такого количества ГАС

Количество образуемого ГАС:

$$g_{\text{ГАС}} = \frac{G_{\text{р}}}{M_{\text{ГАС}}}$$

$$g_{\text{ГАС}} = \frac{1644}{162} = 10,15 \text{ кмоль/ч}$$

Количество требуемых реагентов по уравнению реакции:

- оксид азота (II)

$$g_{\text{NO1}} = 2 \cdot g_{\text{ГАС}}$$

$$g_{\text{NO1}} = 2 \cdot 10,15 = 20,3 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{NO1}} = g_{\text{NO1}} \cdot M_{\text{NO}}$$

$$G_{\text{NO1}} = 20,3 \cdot 30 = 609 \text{ кг/ч}$$

- водород

$$g_{\text{H}_2} = 3 \cdot g_{\text{ГАС}}$$

$$g_{\text{H}_2} = 3 \cdot 10,15 = 30,45 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2} = g_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}$$

$$G_{\text{H}_2} = 30,45 \cdot 2 = 60,9 \text{ кг/ч}$$

- серная кислота

$$g_{H_2SO_4} = g_{ГАС}$$

$$g_{H_2SO_4} = 10,15 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2SO_4} = g_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4}$$

$$G_{H_2SO_4} = 10,15 \cdot 98 = 994,7 \text{ кг/ч}$$

Согласно условиям оксид азота (II) прореагировал по основной реакции на 93 %. Тогда общее количество окиси азота, поступившее в реактор:

$$g_{NO} = \frac{100 \cdot g_{NO1}}{93}$$

$$g_{NO} = 100 \cdot \frac{20,3}{93} = 21,8 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{NO} = 21,8 \cdot 30 = 654 \text{ кг/ч}$$

Количество водорода, поступающего в реактор:

$$g_{H_2\text{исх}} = 1,8 \cdot g_{NO}$$

$$g_{H_2\text{исх}} = 1,8 \cdot 21,8 = 39,24 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2\text{исх}} = 39,24 \cdot 2 = 78,48 \text{ кг/ч}$$

Количество кислоты, поступающей в реактор:

$$g_{H_2SO_4 \text{ исх}} = 0,4 \cdot g_{NO}$$

$$g_{H_2SO_4 \text{ исх}} = 0,6 \cdot 21,8 = 13,08 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2SO_4 \text{ исх}} = 13,08 \cdot 98 = 1281,84 \text{ кг/ч}$$

Количество воды, поступающей в реактор с серной кислотой:

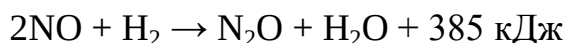
$$G_{H_2O} = (100 - 20) \cdot \frac{1281,84}{20} = 5127 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2O} = \frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$g_{H_2O} = \frac{5127}{18} = 284,85 \text{ кмоль/ч}$$

Приняв, что окись азота прореагировала полностью, рассчитаем материальные потоки на выходе из реактора.

Побочные реакции:



Количество окиси азота, пошедшей на побочные реакции:

$$g_{NO \text{ поб}} = g_{NO} - g_{NO1}$$

$$g_{NO \text{ поб}} = 21,8 - 20,3 = 1,5 \text{ кмоль/ч}$$

В результате математических вычислений получим:

- количество сульфата аммония

$$g_{(NH_4)_2SO_4} = 0,375 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{(NH_4)_2SO_4} = g_{(NH_4)_2SO_4} \cdot M_{(NH_4)_2SO_4}$$

$$G_{(NH_4)_2SO_4} = 0,375 \cdot 132 = 49,5 \text{ кг/ч}$$

- количество воды

$$g_{H_2O} = 0,75 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2O} = g_{H_2O} \cdot M_{H_2O}$$

$$G_{H_2O} = 0,75 \cdot 18 = 13,5 \text{ кг/ч}$$

- количество оксида азота (I)

$$g_{N_2O} = 0,75 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{N_2O} = g_{N_2O} \cdot M_{N_2O}$$

$$G_{N_2O} = 0,75 \cdot 44 = 33 \text{ кг/ч}$$

В результате побочных реакций затрачено:

- водорода

$$g_{H_2} = 1,875 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2} = g_{H_2} \cdot M_{H_2}$$

$$G_{H_2} = 1,875 \cdot 2 = 3,75 \text{ кг/ч}$$

- серной кислоты

$$g_{H_2SO_4} = 0,375 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2SO_4} = g_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4}$$

$$G_{H_2SO_4} = 0,375 \cdot 98 = 36,75 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавших веществ:

- водорода

$$g_{H_2} = 39,24 - 30,45 - 3,75 = 5,04 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2} = 5,04 \cdot 2 = 10,08 \text{ кг/ч}$$

- серной кислоты

$$g_{H_2SO_4} = 13,08 - 10,15 - 0,375 = 2,555 \text{ кмоль/ч}$$

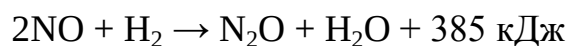
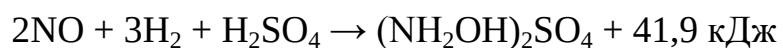
$$G_{H_2SO_4} = 2,555 \cdot 98 = 250,39 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс реактора синтеза ГАС приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Материальный баланс реактора

Приход				Расход			
Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%	Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%
Оксид азота (II)	21,8	654	9,16	Водород	5,04	10,08	0,14
Водород	39,24	78,48	1,10	Серная кислота	2,55	250,39	3,51
Серная кислота	13,08	1281,84	17,95	ГАС	10,15	1644	23,02
Вода	284,85	5127	71,79	Оксид азота (I)	0,75	33	0,46
				Сульфат аммония	0,375	49,5	0,69
				Вода	285,6	5140,5	71,98
				Потери:		13,85	0,19
Итого:	358,97	7141,3	100,00	Итого:	304,47	7141,3	100,00

4.3. Тепловой баланс реактора синтеза ГАС



По уравнениям найдем количество тепла, выделяемое в результате реакций:

- основной

$$Q_{p1} = g_{NO1} \cdot 41,9/2$$

$$Q_{p1} = 20300 \cdot 41,9/2 = 425285 \text{ кДж/ч};$$

- побочных

$$Q_{p2} = 750 \cdot 1020/2 = 382,5 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{p3} = 750 \cdot 385/2 = 144,4 \text{ кДж/ч}.$$

Общее тепло, выделяемое в результате реакции:

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3}$$

$$Q_p = 425285 + 382,5 + 144,4 = 425811,9 \text{ кДж/ч}.$$

Температура сырья составляет 35 °С (308 К). Рассчитаем теплоемкости отдельных компонентов при данной температуре по формулам [53]:

$$C_{op} = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_{op} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$C_{NO} = 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3} \cdot 308 + (-0,59 \cdot 10^{-6}) \cdot 308^2 = 30,70 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{H2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 308 + 0,502 \cdot 10^{-5} \cdot 308^2 = 28,76 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{H2SO4} = 137,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_{H2O} = 75,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Физическое тепло поступающих в реактор веществ:

$$Q = c \cdot n \cdot T$$

$$Q_{\text{NO}} = 30,70 \cdot 21,8 \cdot 308 = 206132 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2} = 28,76 \cdot 39,24 \cdot 308 = 347591 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 137,57 \cdot 13,08 \cdot 308 = 554220 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 75,31 \cdot 284,85 \cdot 308 = 6607232 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло, вносимое в реактор реагентами:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{NO}} + Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{H}_2\text{SO}_4} + Q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$Q_{\text{вх}} = 206132 + 347591 + 554220 + 6607232 = 7715175 \text{ кДж/ч}.$$

Общее количество теплоты, поступающей в реактор:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{вх}}$$

$$Q_{\text{пр}} = 425811,9 + 7715175 = 8140987 \text{ кДж/ч}.$$

Продукты реакции уходят с температурой 45°C (318 K). Теплостойкости веществ, покидающих реактор с данной температурой:

$$C_{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 318 + 0,502 \cdot 10^{-5} \cdot 318^2 = 28,82 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}} = 45,69 + 8,62 \cdot 10^{-3} \cdot 318 + (-6,74) \cdot 10^{-6} \cdot 318^2 = 47,74 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 103,64 + 281,16 \cdot 10^{-3} \cdot 318 = 193,04 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$C_{\text{ГАС}} = 195 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 137,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 75,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Физическое тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{H_2} = 28,82 \cdot 5,04 \cdot 318 = 46190 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{N_2O} = 47,74 \cdot 0,75 \cdot 318 = 11358 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{(NH_4)_2SO_4} = 193,04 \cdot 0,375 \cdot 318 = 22835 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{ГАС} = 195 \cdot 10,15 \cdot 318 = 629401 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2SO_4} = 137,57 \cdot 2,55 \cdot 318 = 111555 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2O} = 75,31 \cdot 285,6 \cdot 318 = 6839714 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{\text{вых}} = \sum Q_{\text{прод}}$$

$$Q_{\text{вых}} = 46190 + 11358 + 22835 + 629401 + 111555 + 6839714 = 7661053 \text{ кДж/ч}.$$

Максимальная температура в зоне реакции:

$$T_{\text{макс}} = Q_{\text{пр}} / c_{\text{ср}} \cdot n_{\text{общ}},$$

где $c_{\text{ср}}$ – средняя теплоемкость веществ;

$n_{\text{общ}}$ – общее количество веществ в реакторе.

$$T_{\text{макс}} = 8140987 / 24091 = 338 \text{ К} = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Потери тепла в реакторе примем равными 1% от общего:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,01 \cdot 8140987 = 81410 \text{ кДж/ч}.$$

Тепло, которое необходимо уводить из реактора для поддержания $T_{\text{вых}} = 318 \text{ К}$:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} - Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{отв}} = 8140987 - 7661053 - 81410 = 398524 \text{ кДж/ч.}$$

Рассчитаем количество теплоносителя (воды), необходимого для отвода избыточного тепла. Примем, что начальная температура воды 25°C, конечная температура 45°C:

$$G_{\text{тепл}} = Q_{\text{отв}} / C(T_2 - T_1)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 398524 / (4,19 \cdot (45 - 25)) = 4755 \text{ кг/ч.}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 4.2.

Таблицы 4.2. Тепловой баланс реактора синтеза ГАС

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
Q_{NO}	206132	Q_{H_2}	46190
Q_{H_2}	347591	$Q_{\text{N}_2\text{O}}$	11358
$Q_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	554220	$Q_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	22835
$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	6607232	$Q_{\text{ГАС}}$	629401
$Q_{\text{р}}$	425812	$Q_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	111555
		$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	6839714
		$Q_{\text{отв}}$	398524
		$Q_{\text{потерь}}$	81410
Итого:	8140987	Итого:	8140987

Требуемую поверхность теплообмена определим по формуле:

$$F = Q_{\text{отв}} / (K \cdot \Delta t_{\text{ср}}),$$

где K – коэффициент теплопередачи. Ориентировочный коэффициент теплопередачи принимаем 800 Вт/(м²·К) [55];

$\Delta t_{\text{ср}}$ - средняя разность температур теплоносителей.

$$\Delta t_{\text{ср}} = (\Delta t_6 - \Delta t_m) / \ln(\Delta t_6 / \Delta t_m)$$

$$35\text{ }^{\circ}\text{C} \longrightarrow 65\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$45\text{ }^{\circ}\text{C} \longleftarrow 25\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_6 = 65 - 25 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_m = 45 - 35 = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{cp} = (40 - 10) / \ln(40 / 10) = 21,6\text{ }^{\circ}\text{C} = 295\text{ K}$$

$$F_{\text{необх}} = 398524000 / (3600 \cdot 800 \cdot 295) = 0,5\text{ м}^2$$

4.4 Технологический регламент процесса

Технологический регламент выполнен с соблюдением всех нормативных требований в области промышленной безопасности [54].

Поступающий из сети промышленного предприятия, водород редуцируется до давления 2,2 МПа. После чего он поступает в рукавной фильтр Ф-1 для очистки от примесей.

Водород после очистке частично растворяется в серной кислоте и гидрирует растворенный кислород в сатураторе К-1. Нерастворенный водород параллельными потоками поступает в реакторы синтеза ГАС Р-1-4. Давление на входе в реактор поддерживается отметки 2 МПа.

Сжатые в компрессоре до 2,2 МПа нитрозные газы через ресивер Е-1 подаются в реакторы Р-1-4. В ресивер также подается водяной пар давлением 2 МПа с расходом 60-200 кг/ч во избежание образования сухих нитрит-нитратных солей.

Водород и оксид азота поступают в нижнюю камеру вихревого смесителя, где смешиваются с циркулирующей посредством насоса Н-1-4 реакционной средой. После чего газожидкостная смесь поступает в реакционное пространство реактора.

Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами, охлаждение которого до температуры реакции 40-50°C осуществляется с помощью внешней рубашки и змеевика, располагающегося внутри реактора.

Непрореагировавшие газы через сепаратор поступают в приемник хвостовых газов.

После реакторов Р-1-4 раствор продукта поступает на разделение жидкой и газовой фаз в отделитель Е-2. После чего раствор ГАС отправляется в хранилище.

«Хвостовые» газы из реакторов Р-1-4 выводятся из системы.

Трубопроводы и аппараты периодически промываются серной кислотой и водой, исключая образование нитрит-нитратных солей.

Технологическая схема процесса синтеза ГАС представлена на рис. 4.5.

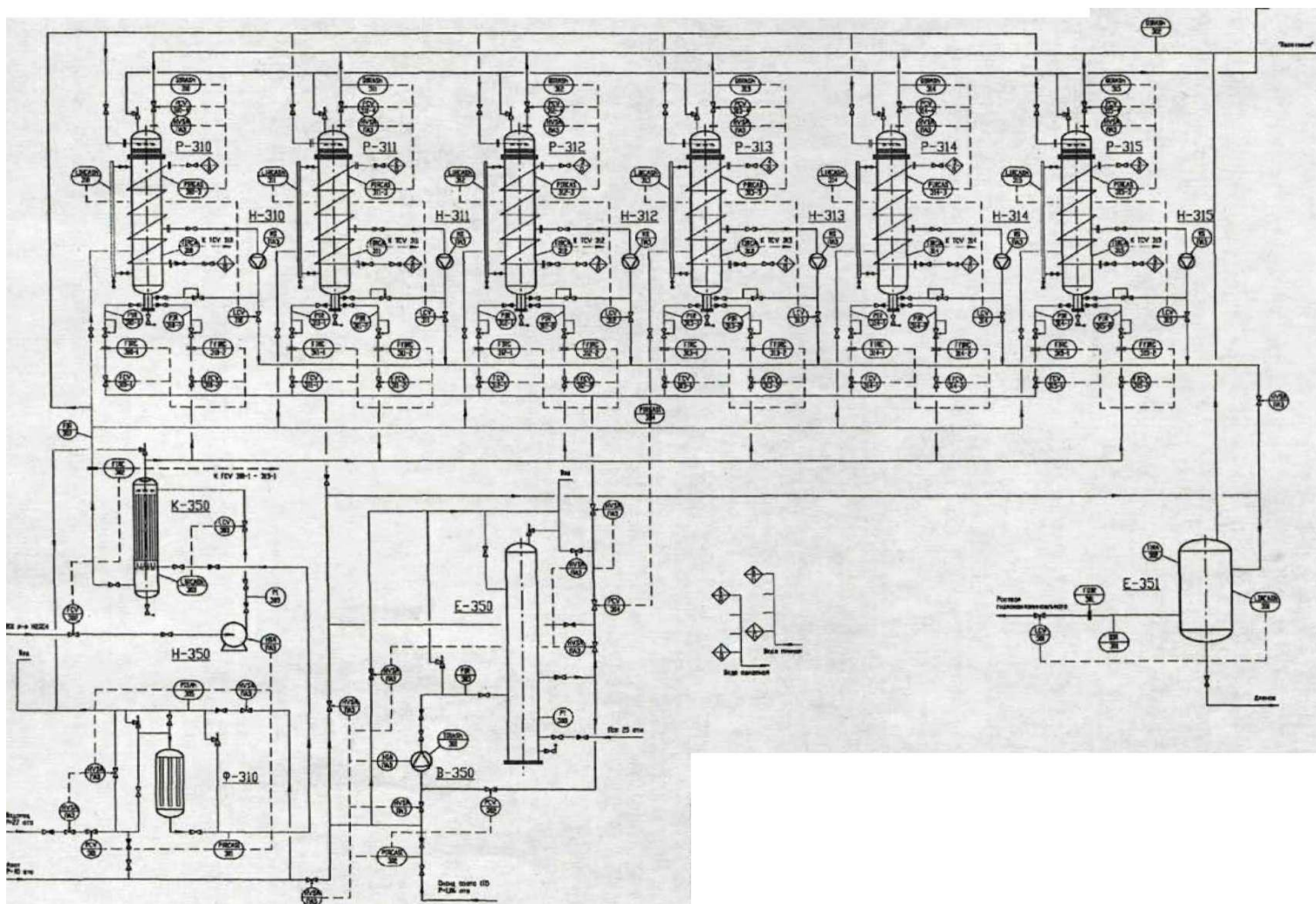


Рисунок 4.5 – Технологическая схема синтеза ГАС

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе было затронуто и обозначено несколько направлений по совершенствованию технологии синтеза ГАС. В работе поставлена задача, основные результаты и подходы к решению которой состоят в следующем:

1. Исследован процесс синтеза гидроксиламинсульфата: гидродинамика и кинетика процесса, химизм и механизм каталитической реакции, оборудование для осуществления синтеза ГАС и выявлены его достоинства и недостатки;

2. Выявлены недостатки существующей технологии синтеза ГАС, в том числе: конструкция реактора; используемый катализатор; организация материальных потоков, а именно осуществление последовательной работы реакторов;

3. Отмечены недостатки использования суспендированного катализатора в реакторах синтеза ГАС, в том числе потери катализатора, уносимого вместе с продуктами реакции в виде катализаторной пыли, и большие энергетические затраты на перемешивание реакционной смеси в аппарате;

4. Предложено и обосновано использование в качестве реактора синтеза ГАС аппарата с неподвижным слоем катализатора. Перемешивание реакционной смеси осуществляется за счет выносного циркуляционного насоса и работы ультразвукового аппарата, представляющего собой электронный генератор и ультразвуковую колебательную систему с рабочим инструментом - стержнем, помещенным внутрь реактора и соединенным с катализаторными пакетами в центральной части аппарата;

5. В качестве катализатора предложено использование палладиево-платиновой черни, нанесенной на проволоку. Селективность по основной реакции данного катализатора превосходит существующую на производстве и составляет 93%;

6. Предложен менее энергозатратный за счет использования ультразвуковых колебаний вместо мешалки и более экологичный из-за уменьшения количества побочных продуктов вариант модернизированной технологической схемы

7. Предлагаемые в работе решения позволяют увеличить селективность процесса и снизить количество побочных продуктов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кулькова Н. В., Котова В. Г., Квятковская М. Ю., Мурзин Д. Ю. Жидкофазное аммоксимирование циклогексанона на силикалитах титана//Хим. пром. - 1995. - №7. - С.11-18.
2. Производство капролактама. Под ред. В. И. Овчинникова и В. Р. Ручинского. М., «Химия», 1977.
3. В. И. Герасименко, А. А. Огарков, С. В. Ардамаков, И. В. Лукьянов, А. В. Артёмов. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата.
4. Апельбаум А. Л., Лопатин В. Л., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Отравление ионами металлов платинового катализатора синтеза гидроксиламинсульфата // Кинетика и катализ. - 1983. - №6. - С.1391-1395.
5. Пат. 52-125465 Япония, МКИ2 13(7) В01, В 01 Т 1/00. Реактор с улучшенным перемешиванием для ускорения реакций в многофазных системах / Такэда Масахиро; 1975.
6. Пат. 53-125270 Япония, МКИ2 13(7) С 2, В01 J 8/22. Реактор для процесса гидрирования нефтепродуктов / Накако Кэйфу, Нада Дзоньити, Мотонага Кэндзиро [и др.]; 1977.
7. Пат. 141784 ГДР, МКИ2 В01F 3/04. Устройство для введения газа в жидкость / E. Grundke, L. Ulrich, G. Zimmer, H. Kößner; 1979.
8. Пат. Голландия, BOIJ 8/08. Shell International Research Matschappij B.V.
9. Kono Hasashi. A new concept for Three phase fluidized beds // Hydrocarbon Processes. - 1980. - Vol. 60. -Nl. - P. 123-129.
10. Sicardi S., Conti R., Baldi G., Gresta R. Solid-Liquid Mass Transfer in Stirred Vessels // Proc. 3-rd Eur. Conf. Mix., York. - 1979. - Vol.1. - P.217-228.
11. Kato Jun. Трехфазные реакторы // Kagaku kogaku. - 1982. - Vol.46. - N4.- P. 197-198.
12. Muroyama Katsuhiko, Fan Liang-Shih Классификация трехфазных реакторов с взвешенным и псевдоожиженным слоем твердой фазы //

- Kagaku kogaku. - 1982. - Vol.46. - N4. - P.220-225.
13. Koga Kunto. Трехфазные ректоры в химическом синтезе // Kagaku kogaku. - 1982. - Vol.46. - №4. - P.206-208.
 14. Nakamura Masaaki. Применение трехфазных реакторов в химической промышленности // Kagaku kogaku. - 1982. - Vol.46. - №4. - P. 199–202.
 15. Патент RU 2389542. Реактор синтеза гидроксиламинсульфата. Мукалин К.В., Кузнецов С.Н. ОАО «КуйбышевАзот». 2010.
 16. Патент RU 2296006. Реактор синтеза гидроксиламинсульфата. Болдырев А.П., Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Лукьянов И.В., Васильев В.В. ОАО «КуйбышевАзот». 2007.
 17. Патент RU 2411989. Реактор синтеза гидроксиламинсульфата. Мукалин К.В., Кузнецов С.Н. ОАО «КуйбышевАзот». 2011.
 18. Chapman C. M., Nienov A. W., Cooke M., Middleton J. C. Particle-gas-liquid mixing in stirred vessels. Part 3. Three phase mixing // Chem. Eng. Res. And Des. - 1983. - Vol.61. -N3. -P.167-181.
 19. El-Temtamy S. A., El-Sharnoubi Y. O., El-Halwagi M. M. Liquid dispersion in gas-liquid fluidized beds. Part 1: Axial dispersion. The axially dispersed plug-flow model // Chem. Eng. J. — 1979. — Vol.18. - N2. -P.151-159.
 20. El-Temtamy S. A., El-Sharnoubi Y. O., El-Halwagi M. M. Liquid dispersion in gas-liquid fluidized beds. Part 2: Axial and radial dispersion. The dispersed plug-flow model // Chem. Eng. J. - 1979. - Vol.18.-N2.-P.161-168.
 21. Kurten H., Zehner P. Гидродинамика суспензионных реакторов // Chem.-Ing.-Techn. - 1979. - Vol.51. -N3. -P.227.
 22. Schmidt B. Время пребывания частиц в жидкости в многоступенчатом трехфазном псевдоожиженном слое // Chem. - Ing. - Techn. - 1980. - Vol.52. -N4. -P.360-361.
 23. Bohnet Matthias, Niesmak Gerd // Chem.-Ing.-Techn. - 1979. - Vol.51. - N4. -P.314-315.
 24. Steiff A., Weinspach P. M. Гидродинамика, тепло- и массоперенос в

- трехфазных реакторах с перемешиванием // Chem.-Ing.-Techn. - 1982. - Vol.54. - N5. - P.526-527.
25. Subbarao D., Taneja V. K. Three phase suspensions in agitated vessels // Proc. 3-rd Eur. Conf. Mix., Jork, 1979. - Bedford, 1979. - Vol.1. - P.229-240.
 26. Балабеков О. С. О пределах устойчивой работы аппаратов со взвешенной насадкой // Ж. прикл. химии. - 1980. - Т.53. - №7. — С.1553-1557.
 27. Kato Yasuo, Hirose Tsutomu. Структура потоков в трехфазных реакторов // Kagaku kogaku. - 1982. - Vol.46. - №4. - P.215-217.
 28. Muroyama Katsuhiko, Fan Liang-Shih Классификация трехфазных реакторов с взвешенным и псевдооживленным слоем твердой фазы // Kagaku kogaku. - 1982. - Vol.46. - N4. - P.220-225.
 29. Wiedmann J. A. Захлебывание двух- и трехфазных реакторов с перемешиванием // Chem.-Ing.- Techn. — 1983. — Vol.55. - N9. - P.689-700.
 30. Трехфазный кипящий слой и его применение в промышленности // Межвуз. темат. сб. Ред. Ефремов Г. И. - Ярославль, 1977. - 204 с.
 31. Deckwer W. D., Schumpe A. Явления переноса в трехфазных реакторах с псевдооживленным твердым материалом // Chem.-Ing.- Techn. - 1983. - Vol.55. - N8. - P.591-600.
 32. Epstein, N. Tree-phase fluidization: some knowledge gaps // Can. J. Chem. Eng. -1981.- Vol.59. - N6. - P.649-657.
 33. Hammer H. Барботажные колонные реакторы с суспендированным твердым материалом. Основы. Расчет. Применение // Chem. - Ing. - Techn. - 1979. - Vol.51. - N4. - P.295-300.
 34. Karalj F., Sincic D. Гидродинамика и массопередача в двух- и трехфазных реакторах. 1.Реактор с перемешиванием // Kern, u ind. — 1981. - Vol.30. - Nil.- P.639-646.
 35. Marangozis, J. Agitation and mass transfer effects in catalytic hydrogenation in

- slurry reactors. — Proc. Int. Symp. Mix.: Mix. chem. and allied ind., Möns, 1978. - Möns, 1978. -P.6-13.
36. Стефогло Е. Ф. Методика определения концентрации водорода в жидкости в ходе реакции жидкофазного гидрирования на суспендированном катализаторе // Хим. технология. - 1982. - №4. - С.18-21.
 37. Стефогло Е. Ф. Оценка массопереноса и режимов протекания реакции гидрирования на суспендированном катализаторе в реакторе с мешалкой // Хим. пром. - 1983. - №6. - С.365-368.
 38. Herskowitz M. Wetting efficiency in trickle-bed reactors: its effect on the reactor performance // Chem. Eng. J. - 1981. - Vol.22. - N2. - P.167— 175.
 39. Mata A. R., Smith J. M. Oxidation of sulfur dioxide in a trickle-bed reactor // Chem. Eng. J. - 1981. - Vol.22. -N3. - P.229-235.
 40. Трехфазный кипящий слой и его применение в промышленности // Межвуз. темат. сб. Ред. Ефремов Г. И. - Ярославль, 1977. - 204 с.
 41. Schmidt В. Время пребывания частиц в жидкости в многоступенчатом трехфазном псевдоожигенном слое // Chem. - Ing. - Techn. - 1980. - Vol.52. -N4. -P.360-361.
 42. Pavko A., Misic D. M., Levee J. Kinetics in three-phase reactors // Chem. Eng. J. - 1981. - Vol.21. - N2. - P. 149-154.
 43. Chaudhari R. V., Ramachandran P. A. Three phase slurry reactors // AIChE Journal. - 1980. - Vol.26. - N2. - P. 177-201.
 44. Ramachandran P. A., Smith J. M. Mixing-cell method for design of trickle-bed reactors // Chem. Eng. J. - 1979. - Vol.17. - N2. - P.91-99.
 45. Патент США 300977 (1961)
 46. Active Catalysts for Production of Hydroxylamine in the HPOTM Process. Jaime R. Blanton^{1*}, Takuma Hara², Konrad Möbus³ and Baoshu Chen³
 47. Кулькова Н.В, и др. «Кинетика и катализ». 1969
 48. Старостенока Н.Ф., Старостенко Е.П., Жури. ВХО им. Д.И. Менделеева,

- 1968, т. XIII, №5, с. 599-600.
49. Ellingham, J. Chem. Soc., 1932. №8, p.1565-1570.
50. Lassari, Proc. Intern. Cenyg., Purc. Appl. Chem., 1959, v. 11, p. 177-179
51. Sekine, J. Electrochem. Soc., Japan, 1952, v. 20, p. 390-399.
52. Постоянный технологический регламент ТР 38-1 получения гидроксиламинсульфата цеха № 38 производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот». 2014.
53. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.
54. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. Утверждены постановлением Федерального горного и промышленного надзора РФ от 11.06.2003 г. №91.
55. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии ч.1. - М.:Химия, 1995.
56. Хомяков В.Г., Фиошин М.Я., ЖХП, 1962, №1, с. 37; 1963, № 1, с. 48-53.
57. Агладзе Р.И., Кварацхелля Р.К., ЖХП, 1962, № 1, с. 37; ЖХП, 1963, №1, с. 48-53.
58. Старостенко Н. Ф., Старостенко Е.П., Жури. ВХО им. Д.И. Менделеева, 1968, т. XIII, № 5, с. 599-600.
59. Мукалин К.В. Оптимизация технологии синтеза гидроксиламинсульфата в производстве капролактама. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Тольятти, 2010.