

Из данных табл. 5 видно также, что при экстракции капролактама из всех образцов лактамного масла (при одинаковой степени извлечения капролактама — 65%) селективность извлечения примесей уменьшается. Можно предположить, что после обработки кубовых остатков дистилляции капролактама продуктом перегруппировки примеси претерпевают химические превращения и становятся более растворимы в трихлорэтилене, что снижает степень очистки капролактама. Данные примеси не увеличивают перманганатный индекс и цветность получаемого капролактама, однако неизвестно, как они скажутся на процессе полимеризации. Поэтому вопрос о возможности возврата кубовых остатков дистилляции капролактама в процесс остается пока открытым.

Мы полагаем, что альтернативным вариантом использования кубовых остатков дистилляции является переработка их в продукты, к которым не предъявляются такие жесткие требования по чистоте как к капролактаму, или в вещества, которые по физико-химическим свойствам радикально отличаются от примесей и соответственно могут быть выделены в достаточно чистом виде. Например, из кубовых остатков дистилляции можно получать аминоэфир и адипиновую кислоту [21]. Остается актуальной и разработка способов очистки кубовых остатков дистилляции. Здесь, вероятно, эффективным окажется метод электродиализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 2000 г. Комитет природных ресурсов по Самарской области. Самара, 2001, 193 с.
2. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. Экология и промышленность. России, 1999, июль, с. 22—23.
3. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2001, т. 44, вып. 3, с. 68—71.
4. Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В. и др. Ж. прикл. химии, 2001, т. 74, вып. 9, с. 1469—1473.
5. Красных Е.Л., Глазко И.Л., Леванова С.В. и др. Хим. пром-сть, 2002, № 6, с. 11—12.
6. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. и др. Нефтехимия, 2002, т. 42, № 6, с. 429.
7. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 2, с. 158—160.
8. Глазко И.Л., Красных Е.Л., Леванова С.В. и др. Изв. Вузов. Химия и хим. технол., 2004, т. 47, вып. 1, с. 84—88.
9. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. Хим. пром-сть сегодня, 2004, № 1, ст. 27-31.
10. Патент РФ № 2171267, заявл. 15.07.1999, опубл. 27.07.2001.
11. Заявка на патент РФ № 2004115876/04 (017044) от 25.05.2004.
12. Глазко И.Л. Дисс. ... канд. хим. наук, Самара, 2002.
13. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. Производство капролактама. М.: Химия, 1977, с. 180—194.
14. Химическая энциклопедия. Т 2. М.: Советская энциклопедия, 1990, с. 312.
15. ГОСТ 26743.8-86 Капролактамы. Метод определения летучих оснований.
16. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988, 391 с.
17. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974, 591 с.
18. ОСТ 26743.7-86 Капролактамы. Метод определения перманганатного индекса.
19. ГОСТ 26743.1 Капролактамы для промышленного использования. Определение цвета 50%-ного водного раствора капролактама, выраженного в единицах Хайзена (платино-кобальтовая шкала). Спектрометрический метод.
20. Патент СССР, 1038340.
21. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я. Электрохимия органических соединений. Ленинград: Химия, 1968, с. 333—334.

УДК 547.238

Технологические аспекты синтеза гидросиламинсульфата

В. И. Герасименко, А. А. Огарков, С. В. Ардамаков, И. В. Лукьянов, А. В. Артёмов

ВИКТОР ИВАНОВИЧ ГЕРАСИМЕНКО — Генеральный директор ОАО «КуйбышевАзот».

АНАТОЛИЙ АРКАДЬЕВИЧ ОГАРКОВ — главный инженер ОАО «КуйбышевАзот».

СЕРГЕЙ ВИТАЛЬЕВИЧ АРДАМАКОВ — начальник производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот».

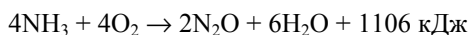
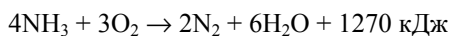
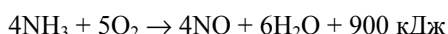
ИГОРЬ ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛУКЬЯНОВ — начальник цеха гидросиламинсульфата ОАО «КуйбышевАзот».

АРСЕНИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ АРТЁМОВ — доктор химических наук, академик РИА, профессор Московского государственного университета дизайна и технологии.

Гидросиламинсульфат используется в производстве капролактама на стадии перевода циклогексанона в оксим. Предприятие «КуйбышевАзот», выпускающее капролактамы, имеет собственный цех по выработке этого вещества.

Производство гидросиламинсульфата — сложный многостадийный технологический процесс. На первой стадии получения этого продукта осуществляется парокислородная конверсия аммиака. Процесс протекает в

присутствии платинового катализатора (сетки) и водяного пара при давлении 4 кПа и температуре 800—950 °С:



Целевым продуктом превращений является оксид азота(II) NO. Для увеличения скорости основной реакции процесс проводят при избытке кислорода. Содержащийся в полученных оксидах азота избыточный кислород восстанавливают водородом (до воды) на серебряно-марганцевом катализаторе при 400—450 °С.

Водяной пар вводится в исходную смесь для снижения температуры реакции и повышения нижнего предела взрываемости смеси по аммиаку. По окончании реакции он конденсируется при температуре не более 40 °С с получением слабой азотной кислоты. Процесс охлаждения и конденсации сопровождается следующими основными реакциями:



Полученный оксид азота(II) промывают слабой азотной кислотой для очистки от диоксида азота.

Оптимальное объемное соотношение аммиак : кислород в исходной смеси, поступающей на конверсию, принимается равным 1 : 1,35, что несколько выше стехиометрического (1 : 1,25). Изменение этого соотношения в сторону уменьшения объемной доли кислорода ведет к снижению степени конверсии аммиака и как следствие — выхода оксида азота(II), а при увеличении объемной доли кислорода повышается расход водорода в процессе восстановления избыточного кислорода и увеличивается выход азотной кислоты при конденсации водяного пара.

Исходную газовую смесь (водяной пар, кислород, аммиак) готовят в смесителе эжекторного типа. Для исключения попадания на катализаторные сетки механических примесей, которые вызывают дезактивацию катализатора, пар, кислород и аммиак предварительно очищают на фильтрах.

Газообразный аммиак, поступающий с установки испарения жидкого аммиака, редуцируется до давления 50—60 кПа, которое поддерживается автоматически. Объемный расход аммиака является определяющим при регулировании соотношения газовых компонентов в смеси. Кислород поступает под давлением 0,2—0,3 МПа, редуцируется до давления 50—60 кПа, которое также поддерживается автоматически. Объемный расход кислорода поддерживается автоматически в зависимости от объемного расхода аммиака. Пар под давлением 2,0 МПа поступает с температурой 220—260 °С, редуцируется до давления 1,2 МПа и направляется в реактор для обеспечения пускового режима разогрева каталитических сеток. Водяной пар получают на

деаэрационной установке из химически обессоленной воды, предварительно удалив из нее при 102—104 °С растворенные кислород и диоксид углерода при давлении 15—20 кПа.

Качество получаемого оксида азота(II) и безопасность проведения процесса конверсии аммиака определяются строгим соблюдением соотношения аммиак : кислород : пар в заданных пределах.

Парокислородную конверсию аммиака проводят в реакторе, представляющем собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим верхом и низом. Каталитические сетки размещаются во фланцевом разьеме корпуса. На внутренней поверхности корпуса между фланцевыми разьемами установлен охлаждающий экран, защищающий от перегрева корпус аппарата. Под каталитическими сетками расположены пакеты испарителей и пароперегревателя, предназначенные для утилизации теплоты реакции. Верхний и нижний конусы аппарата снаружи оборудованы змеевиками, в которые подается пар для обогрева в пусковом периоде.

Газовую смесь после смешения направляют в верхнюю часть реактора на распределительную решетку и далее на платино-родиевые сетки, на которых при температуре 800—950 °С протекает реакция окисления аммиака. Образовавшиеся нитрозные газы обтекают пакеты испарителей и пароперегревателя и с температурой 280—320 °С направляются в смеситель, где к нитрозным газам добавляется водород. Объемный расход водорода поддерживается регулятором в зависимости от объемного расхода аммиака. Соотношение водород : аммиак определяется объемной долей избыточного водорода в продукционном оксиде азота, которая должна быть не более 0,5%. Конверсия аммиака составляет не менее 94,6%.

Из смесителя газовая смесь поступает в реактор восстановления (для удаления избыточного кислорода), где проходит сверху вниз через слой серебряно-марганцевого катализатора.

Для получения гидросиламинсульфата оксид азота(II) подвергают восстановлению в разбавленной серной кислоте. Важной стадией технологического процесса является очистка серной кислоты и прежде всего от примесей тяжелых металлов, катализирующих распад гидросиламинсульфата и отравляющих катализатор на стадии синтеза этого продукта.

Для очистки кислоты применяют активированный уголь (в частности СКТ-6). Процесс адсорбции проводится при атмосферном давлении при температуре не более 43 °С. На угле адсорбируются ртуть, селен, мышьяк, свинец, а также органические вещества, содержащиеся в кислоте.

Для удаления из кислоты диоксида серы, являющегося также сильным каталитическим ядом, ее продувают кислородом; диоксид серы окисляется до оксида серы(VI) с последующим переводом его в серную кислоту. Кроме того, удаление диоксида серы резко снижает коррозионную активность серной кислоты, что позволяет в дальнейшем использовать аппараты и тру-

бюпроводы из легированных сталей. Насыщение кислородом серной кислоты при некотором избытке подаваемого кислорода способствует пассивации металла, из которого изготовлено оборудование и трубопроводы.

Используют серную кислоту в концентрации 92—98%, которую разбавляют (до массовой доли 19—22%) обессоленной холодной водой (5—10 °С).

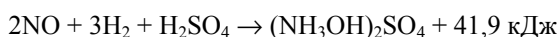
Свежий активный уголь очищают от пыли, железа, органических веществ и других примесей промывкой серной кислотой (19,5—22%-ной). Очистку угля производят в два этапа. На первом этапе очистка осуществляется путем циркуляции предварительно накопленной серной кислоты (объемный расход 20 м³/ч) в течение 20—25 ч. С целью снижения расхода чистой серной кислоты для первоначальной очистки активного угля может быть использована кислота после пассивации оборудования и трубопроводов. Угольная пыль и мелкие частицы, образующиеся при загрузке активного угля в колонны очистки, вымываются потоком кислоты и задерживаются на фильтре. В процессе циркуляции кислоты происходит растворение примесного железа в угле, при этом промывная кислота принимает коричневую окраску, интенсивность которой увеличивается по мере повышения концентрации железа. Окончание промывки угля определяют по прекращению изменения окраски кислоты.

На втором этапе для окончательной промывки угля колонну заполняют чистой серной кислотой и выдерживают 4—8 ч.

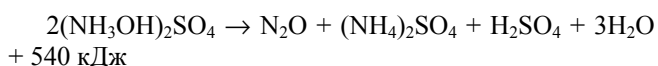
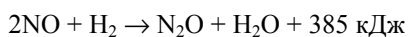
Синтез гидроксиламинсульфата основан на каталитическом восстановлении оксида азота(II) водородом в разбавленной серной кислоте. Процесс осуществляется при температуре 35—45 °С, давлении 45—60 кПа и соотношении водород : оксид азота (1,7—1,8) : 1. В качестве катализатора используют платину, химически нанесенную на мелкодисперсный графит («платина на электрографите»). Процесс проводят в каскаде реакторов смешения (обычно 4—5 реакторов в каскаде).

В системе протекают следующие реакции:

основная



побочные



Скорость процесса увеличивается с повышением температуры и давления. Оптимальной выбрана температура 35—45 °С. Дальнейшее повышение температуры ведет к ускорению коррозии оборудования, сопровождаемой вымыванием в раствор металлов, являющихся каталитическими ядами. Принятое давление определя-

ется техническим уровнем используемого оборудования и безопасными условиями проведения процесса.

Водород и оксид азота(II) вводятся в реакцию в объемном соотношении несколько выше стехиометрического. При повышении соотношения сверх оптимального возможно образование аммиака, при понижении соотношения — образование оксида азота(I).

Скорость реакции между оксидом азота(II) и водородом при заданных условиях снижается с уменьшением содержания свободной серной кислоты. При снижении концентрации серной кислоты в растворе до 5—10 г/л начинается интенсивный процесс разложения гидроксиламинсульфата с образованием сульфата аммония и оксида азота(I), что сопровождается уменьшением объемной доли водорода в хвостовых газах.

Для подавления побочных реакций, которые протекают при пониженном содержании свободной серной кислоты, особенно в последних реакторах каскада, дополнительно подается водород, при этом поддерживается постоянное содержание водорода в хвостовых газах.

Поскольку восстановление оксида азота(II) происходит на поверхности катализатора, скорость процесса лимитируется скоростью абсорбции газов кислотой и скоростью их диффузии в растворе к поверхности катализатора. Уменьшить влияние этих факторов можно путем увеличения поверхности раздела фаз либо интенсивным перемешиванием реакционной массы.

Важную роль в процессе получения гидроксиламинсульфата играет содержание катализатора в реакторах. Поддержание концентрации катализатора в пределах 30—50 г/л, а также необходимой его активности и селективности, обеспечивает высокую скорость реакции и стабильность ведения процесса.

При повышении соотношения водород : оксид азота(II) гидрирование оксида протекает с большей скоростью, но при этом ухудшается селективность процесса — возрастает скорость образования аммиака. При понижении этого соотношения скорость гидрирования уменьшается, доля образующегося аммиака снижается, но растет скорость образования оксида азота(I). На свежем катализаторе реакция образования гидроксиламинсульфата протекает на 60%, а побочная, с образованием аммиака, на 40%, селективность катализатора в этом случае составляет 60%. При частичном отравлении активного компонента катализатора побочные реакции резко подавляются, в результате селективность катализатора возрастает до 90—95%.

Степень отравления катализатора зависит от ряда факторов, наиболее важным из которых является качество используемой серной кислоты. Мерой активности катализатора является объемный расход серной кислоты, подаваемой в каскад реакторов, при уменьшении которого производится частичная замена катализатора в каскаде на регенерированный. При оптимальных условиях работы установки замена одной единицы катализатора (800 кг) производится через каждые 2—3 недели.

Отметим некоторые технологические особенности этой стадии процесса.

Водород, поступающий на стадию синтеза гидроксил-аминсульфата, редуцируется и под давлением 120—170 кПа фильтруется (в основном от частиц ржавчины), а затем подается на стадию приготовления газовой смеси.

Нитрозные газы, поступающие со стадии парокислородной конверсии аммиака, смешиваются с очищенным водородом с таким расчетом, чтобы объемное соотношение водород : оксид азота(II) (в пересчете на 100%-ные компоненты) составляло (1,7—1,8) : 1. Эта газовая смесь под давлением 60—120 кПа с температурой не выше 40 °С поступает параллельно в каждый из реакторов каскада синтеза гидроксил-аминсульфата.

Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами, оборудованный перемешивающим устройством. Внутри реактора размещен змеевик, снаружи наварена рубашка из полутруб для охлаждаемой оборотной воды.

Газовая смесь подается в реактор снизу через распределительное устройство, восстановление NO происходит в объеме интенсивно перемешиваемой суспензии, состоящей из водного раствора серной кислоты и катализатора. Таким образом, реакция осуществляется в трехфазной каталитической системе.

Непрореагировавшие газы (50—70% водорода и не более 18% оксида азота) под давлением 10—60 кПа проходят сепаратор и поступают в коллектор хвостовых газов. Содержание водорода и оксида азота(II) в хвостовых газах из каждого реактора контролируется автоматическим анализатором.

Суспензия катализатора в водном растворе серной кислоты перетекает (самотеком) из одного реактора каскада в другой, при этом концентрация образующегося гидроксил-аминсульфата возрастает от реактора к реактору и достигает в последнем реакторе каскада значения не менее 275 г/л. Температура в каждом реакторе каскада поддерживается автоматически в пределах 35—45 °С путем подачи оборотной воды в охлаждающие змеевики и рубашки реакторов.

Раствор продукта, выходящий из последнего реактора каскада, проходит отделитель, где происходит разделение жидкой и газовой фаз. Из отделителя раствор, содержащий гидроксил-аминсульфат (не менее 275 г/л), сульфат аммония (не более 20 г/л) и свободную серную кислоту (не более 22 г/л), поступает в промежуточную емкость с перемешивающим устройством, здесь катализатор выделяется из производственного раствора.

Хвостовые газы из реакторов каскада проходят сепаратор и направляются для сжигания на факельную установку (содержание оксида азота(I) не более 10,5%).

Контакт оксида азота и водорода с сухим катализатором вызывает повышение температуры, что может привести к воспламенению смеси газов, поэтому во избежание накопления катализатора в трубопроводах и аппаратах они промываются серной кислотой и обессоленной водой.

Процессы получения и регенерации катализатора сводятся к нанесению химическим путем металлической

платины на искусственный графит. При этом важно, чтобы платина и графит были свободны от примесей.

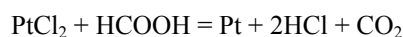
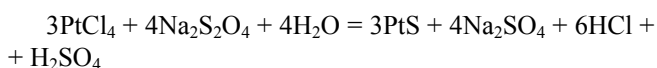
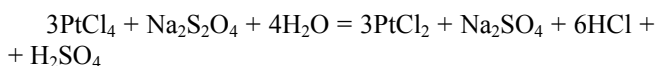
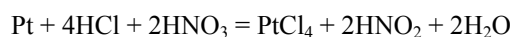
Процесс нанесения платины на графит проводится в несколько этапов.

На первом этапе катализатор, подлежащий регенерации, подвергается обработке смесью азотной и соляной кислот для перевода загрязненной металлической платины и всех металлов-загрязнителей в раствор. В случае приготовления катализатора на основе платино-хлористоводородной кислоты и свежего графита также проводится их обработка смесью кислот.

Восстановление четырехвалентной платины (платинохлористоводородная кислота) до двухвалентной (PtCl₂) проводят с помощью раствора дитионита натрия Na₂S₂O₄. Для увеличения селективности катализатора в синтезе гидроксил-аминсульфата и уменьшения его активности проводится частичное отравление платины, для чего раствор дитионита натрия добавляется в избытке, при этом образуется сульфид платины.

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

Совокупность протекающих процессов описывается следующими уравнениями реакций:



Особенности синтеза гидроксил-аминсульфата в трехфазной каталитической системе. Трехфазный катализ, когда реакция протекает в системе газ—жидкость, а твердая фаза обычно представляет собой катализатор, может быть осуществлена в аппаратах двух основных типов.

1. Аппарат, в котором катализатор находится в виде неподвижного слоя и в котором осуществляется прямоточный или противоточный контакт между жидкостью и газом в слое катализатора. Такой реактор может быть секционирован и иметь различную связь между секциями по жидкой и газовой фазам.

2. Аппарат, в котором все три фазы — реагирующие газ, жидкость и катализатор — находятся во взвешенном состоянии (интенсивное перемешивание реакционной системы).

На предприятии «КуйбышевАзот» синтез гидроксил-аминсульфата из оксида азота(II) и водорода в водном растворе серной кислоты в присутствии катализатора «платина на электрографите» ведется в аппаратах второго типа.

Важнейшим фактором, определяющим эффективность трехфазного синтеза, является смачиваемость катализатора [1—4]. Обычно доля поверхности частиц, покрытых пленкой жидкости, оценивается показателем

эффективности смачивания, который лежит в пределах от 0,6 до 1,0. Эта величина определяется физико-химическими свойствами поверхности катализатора и жидкой фазы и зависит также от скорости подачи газа.

Для оценки работы реактора трехфазного синтеза важным является анализ устойчивости его работы. Для аппаратов со взвешенным катализатором получены уравнения, связывающие скорость начала взвешивания слоя и предельно допустимую скорость газа [5]. Проблема устойчивой работы рассматриваемых реакторов возникает в связи со множественностью стационарных состояний реакционной системы в реакторах [6].

Помимо обеспечения устойчивой работы трехфазного реактора важную проблему составляет предупреждение режима «захлебывания». На состояние «захлебывания» влияют число оборотов мешалки, скорость подачи газа, размер реактора, вязкость жидкости [7].

При изучении процесса синтеза гидроксиламинсульфата в трехфазной системе было установлено, что, с одной стороны, для исчерпывающего синтеза необходимо интенсивное перемешивание реакционной системы, а с другой стороны, интенсивное перемешивание приводит к образованию пенно-газового слоя с флотацией частиц катализатора в этот слой. Причем, и скорость химической реакции, и скорость флотации во многом зависят от одинаковых факторов. Так, скорость протекания процесса в трехфазной системе во многом определяется смачиваемостью поверхности катализатора, а скорость флотации определяется вероятностью прилипания частицы катализатора к пузырьку газа (находящимся в жидкой фазе), и эта вероятность зависит от смачиваемости частицы. Чем больше краевой угол смачивания, т.е. чем больше вероятность прилипания и прочность удержания пузырька газа на поверхности частицы, тем выше концентрация катализатора в пенно-газовом слое. Ситуация усугубляется также тем, что реакционная газовая смесь, используемая для синтеза гидроксиламинсульфата, состоит из двух весьма различающихся по своим физико-химическим свойствам газов — NO и H₂, что увеличивает вероятность флотационных процессов.

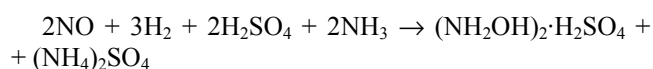
На величину смачиваемости поверхности взвешенных частиц катализатора влияют адсорбционные явления. Присутствующие в воде примеси ПАВ (к ним в какой-то степени можно отнести сульфаты и амины, которые являются основными и побочными продуктами синтеза гидроксиламинсульфата), электролиты и другие вещества, адсорбируясь на твердых частицах, понижают их смачиваемость, т.е. делают их более гидрофобными. Поэтому важным фактором для синтеза гидроксиламинсульфата в трехфазной системе могут стать добавки различных ПАВ, регулирующие смачиваемость катализатора таким образом, чтобы достигалось увеличение скорости основной реакции и снижение вероятности возникновения флотационных процессов.

Гидродинамика процесса. При анализе гидродинамики в трехфазных каталитических системах в реакто-

рах с перемешивающими устройствами необходимо учитывать то обстоятельство, что увеличение скорости процесса за счет интенсификации перемешивания часто приводит к обратному эффекту — образованию пенно-газового слоя и флотационному выносу катализатора в этот слой.

Важным гидродинамическим свойством среды, оказывающим влияние на интенсивность реакционного процесса, является турбулизация потоков с твердой фазой в реакторах, в которых газ и твердые частицы диспергированы в жидкости. Турбулизация должна обеспечивать условия, при которых каждая частица не может оставаться у дна реактора больше определенного времени.

В рамках данной работы с использованием имеющихся литературных данных о гидродинамике и области протекания реакции в трехфазных системах [8—40] были исследованы особенности гидродинамики процесса получения гидроксиламинсульфата из оксида азота(II), водорода и водного раствора серной кислоты в среде аммиака в присутствии мелкодисперсного платинового катализатора. Суммарную реакцию получения гидроксиламинсульфата можно описать уравнением:



Реакционная смесь представляет собой трехфазную систему, в которой одновременно протекают массообменные процессы (абсорбция газов водным раствором серной кислоты, диффузия исходных компонентов к поверхности катализатора и продуктов реакции в объем жидкой фазы), химическое взаимодействие на поверхности катализатора и теплообмен. Скорость химического превращения будет лимитировать эти процессы, если соблюдаются следующие условия: катализатор равномерно суспендирован по всему объему жидкости; газ и жидкость при взаимодействии образуют дисперсную систему с высоко развитой поверхностью контакта фаз; жидкость интенсивно перемешивается в реакционном объеме, не образуя застойных зон.

Проведенные кинетические исследования показали, что для обеспечения высокой степени превращения сырья время контакта компонентов реакционной смеси в реакторе должно быть не менее 2 ч. Выполнение перечисленных требований возможно только в реакторах емкостного типа с достаточно большим внутренним объемом, снабженных эффективными перемешивающими устройствами. Наряду с такими факторами, как температура, давление, концентрация реагентов и катализатора, большое влияние на скорость образования гидроксиламинсульфата оказывает процесс перемешивания. Именно перемешиванием создается в реакторе такая гидродинамическая обстановка, при которой достигается выравнивание концентраций и температур, равномерное распределение катализатора, диспергирование газа в реакционном объеме, интенсификация тепло- и массообмена.

Первоначально для осуществления процесса получения гидросиламинсульфата был использован специальный реактор, предназначенный для тепло- и массообменных процессов в гетерогенных средах [41]. Реактор снабжен двумя мешалками — трехлопастной и жалюзийно-листовой, закрепленными на одном валу.

Основные технические характеристики реактора:

Вместимость, м ³	50
рабочее давление, МПа	
в рубашке	до 0,6
в аппарате	до 0,4
поверхность теплообмена, м ²	
рубашки	36
змеевика	55
мощность привода, кВт	110
частота вращения мешалки, об/мин	160
диаметр мешалки, м	1,25
размеры реактора, мм	
внутренний диаметр	3600
ширина	4320
высота с приводом	8320
масса аппарата с приводом, кг	не более 20300

Опыт эксплуатации этого реактора в производстве гидросиламинсульфата показал, что химический процесс протекает нестабильно. Содержание NO и H₂ в уходящем газе часто превышает допустимые нормы, что свидетельствует о низкой степени конверсии исходной газовой смеси и низкой скорости образования продукта. Это можно объяснить неудовлетворительным диспергированием газа в жидкости, сепарированием газа у вала мешалки и инжектированием струй газа через слой жидкости. Для подтверждения этого была проведена оценка правильности выбора типа мешалки, параметров перемешивания и конструкции внутренних устройств.

Выбор типа мешалок определяется целевым назначением перемешивающих устройств и конкретными условиями протекания процесса. Какие-либо четкие рекомендации по этому вопросу не могут быть даны. Для выбора типа перемешивающего устройства обычно используют накопленный практический опыт применения различных типов мешалок [42, 43].

Наиболее универсальными являются турбинные мешалки. Они могут использоваться в широком диапазоне изменения параметров процесса.

Турбинные мешалки создают как радиальный, так и осевой потоки жидкости. Именно этим и объясняется их широкое применение. При диспергировании газа в жидкости с помощью турбинных мешалок в сравнении с мешалками других типов режим «захлебывания» наступает при достаточно больших скоростях газа в свободном сечении ($w_r = 0,05—0,1$ м/с) [42]. Как следует из экспериментальных исследований [44, 45], величина вторичной циркуляции, обеспечивающей перемешивание во всем объеме жидкости, зависит от высоты лопасти турбинной мешалки. Увеличение высоты лопасти мешалки приводит

к возрастанию насосного эффекта и, следовательно, к увеличению вторичной циркуляции. В связи с этим, по мнению авторов [43], весьма эффективна клетьевая мешалка, являющаяся разновидностью турбинной.

Лопастные мешалки, наиболее «ранние» перемешивающие устройства, применяются в химической промышленности и до настоящего времени, когда нет необходимости в интенсивной радиально-осевой циркуляции жидкости в аппарате. Эти мешалки создают, главным образом, окружную циркуляцию жидкости и лишь весьма незначительно радиально-осевую. Если перемешивание проводится в высоких аппаратах, то на одном валу можно устанавливать несколько мешалок. Окружная скорость лопастных мешалок находится в пределах 1,4—4 м/с. При распределении газа в жидкости режим «захлебывания» наступает при относительно малых скоростях газовых потоков. Для увеличения диапазона рабочих скоростей (по газу) фирмой «Mixing Equipment Co» (США) разработана четырехлопастная мешалка с очень широкими наклонными лопастями [46].

Пропеллерные мешалки считаются наиболее эффективными в тех случаях, когда необходимо создать значительную осевую циркуляцию жидкости в аппарате. Относительно области применения пропеллерных мешалок нет единого мнения. По данным работы [47], пропеллерные мешалки успешно работают при объеме жидкости до 40 м³, при концентрации суспендированных веществ до 50% и при расходе газа до 0,5 м³/с. Авторы работы [48] ограничивают применение пропеллерных мешалок объемом жидкости в 7 м³. Смит [49] считает, что пропеллерные мешалки не могут применяться для диспергирования газа в жидкости. Однако в работе [50] утверждается, что при соответствующем исполнении пропеллерные мешалки гарантируют хорошее перемешивание в газожидкостных системах. Окружная скорость края лопаток пропеллерных мешалок составляет 6—15 м/с. Мешалка может иметь центральное, боковое или эксцентричное расположение в аппарате.

Окончательный выбор мешалки осуществляется на основании результатов расчетной оценки различных вариантов. Инженерный расчет процесса перемешивания заключается в вычислении гидродинамических характеристик, определении характеристик полей температур, концентраций, скоростей переноса массы и теплоты в аппарате. Исходными данными являются тип аппарата, его диаметр, высота заполнения; тип мешалки, диаметр и частота ее вращения; свойства среды.

Расчет гидродинамических параметров процесса перемешивания занимает особое место в расчете аппаратов с мешалками. Такие параметры, как распределение скоростей жидкости, время циркуляции, циркуляционный расход жидкости и другие служат основой для оценки работы различных типов аппаратов с мешалками.

Анализ гидродинамических особенностей процесса образования гидросиламинсульфата в трехфазной системе выявил возможности интенсификации этого про-

цесса. Соответственно предложено несколько технических решений по организации синтеза данного продукта.

Одним из таких решений является формирование пенно-газового слоя в трехфазной реакционной системе и подача сверху на слой дополнительного количества серной кислоты в концентрации 18—25%(масс.). Этот прием позволяет регулировать высоту пенно-газового слоя и создавать условия для протекания основной реакции синтеза в пенно-газовом слое с участием дополнительной серной кислоты и катализатора, сконцентрированного в слое в результате его флотации газообразными компонентами реакционной системы. При проведении процесса подобным образом достигается существенная его интенсификация и значительно увеличивается выход целевого продукта. Образованию стабильного пенно-газового слоя способствует дополнительная турбулизация в реакционной зоне, возникающая при установке специальных неподвижных устройств в центральной части реакционной зоны. Принципиальная схема работы реактора показана на рис. 1.

Смесь оксида азота(II) и водорода через распределительное устройство подается в каждый из реакторов каскада (на рисунке показан один реактор каскада; остальные реакторы каскада работают аналогичным образом). Основная часть разбавленной серной кислоты вводится в среднюю часть реакционной зоны. Дополнительно водный раствор H_2SO_4 (18—25%(масс.)) вводят в верхнюю часть реакционной зоны. Процесс синтеза ведут при избыточном давлении 0,3—0,6 МПа. За счет интенсивного перемешивания (реактор оборудован жалюзийной мешалкой) и размещения специальных неподвижных устройств в центральной части реакционной зоны (дополнительная турбулизация) в верхней части реакционной зоны образуется пенно-газовый слой. При такой организации процесса содержание NO в отходящих газах снижается более чем в три раза, что свидетельствует о более глубокой конверсии исходной реагирующей смеси.

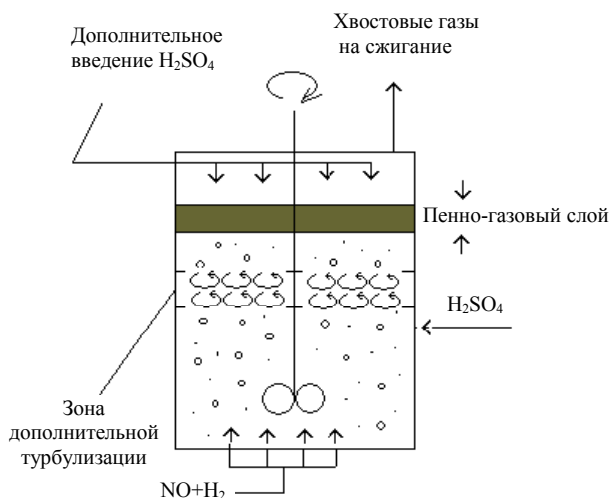


Рис. 1. Принципиальная схема реактора синтеза гидроксиламинсульфата с элементами интенсификации процесса

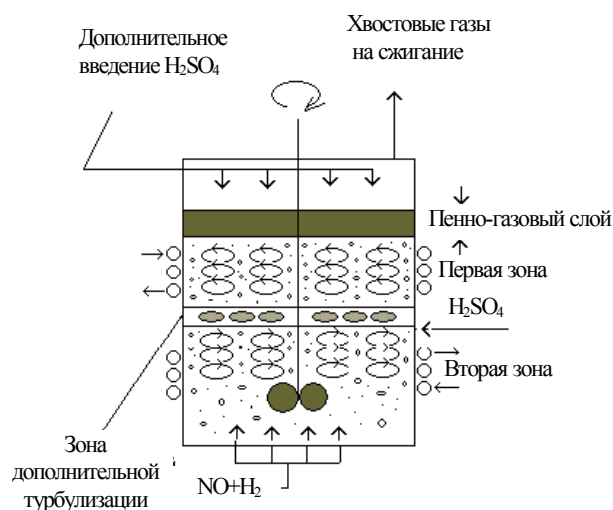


Рис. 2. Принципиальная схема реактора синтеза гидроксиламинсульфата с двумя реакционными зонами

Другим решением проблемы интенсификации процесса синтеза гидроксиламинсульфата в реакторе с трехфазной системой является его проведение в двух реакционных зонах, имеющих отдельный теплообмен, технологически разделенных дополнительной турбулизационной зоной. В первой зоне, расположенной выше дополнительной турбулизационной зоны, образуется пенно-газовый слой и сюда дополнительно вводится (в верхнюю часть зоны) раствор серной кислоты (18—25%(масс.)). В этой зоне формируется несколько закрученных спиралеобразных потоков жидкости с направлением движения, противоположным направлению смешения реагентов. Во второй зоне, расположенной ниже дополнительной турбулизационной зоны, также формируется несколько закрученных спиралеобразных потоков, но перемещающихся в направлении, совпадающем с направлением смешения (см. рис. 2). Такое различие в направлении движения потоков в двух зонах достигается установкой в реакторе специальных отражательных устройств и перегородок.

Проведение синтеза гидроксиламинсульфата в двух реакционных зонах с противоположно закрученными потоками позволяет не только существенно интенсифицировать процесс, но и устраняет вероятность воронкообразования при перемешивании реакционной смеси.

Как было указано выше, важную роль в синтезе гидроксиламинсульфата играет содержание катализатора в реакторах, его активность и селективность. Поддержание концентрации катализатора в пределах 30—50 г/л, а также необходимой его активности и селективности, обеспечивает высокую скорость реакции и стабильность ведения процесса. Для поддержания на необходимом уровне активности и селективности катализатора требуется точное соблюдение оптимального соотношения водород : оксид азота(II) в исходной газовой смеси и регулирование степени отравления катализатора при регенерации в сочетании с периодичностью его

частичной замены в реакторах. При регенерации катализатора платину частично отравляют для снижения скорости протекания побочных реакций, прежде всего образования аммиака и сульфата аммония. Регенерированный катализатор обеспечивает селективность по целевому процессу на уровне 90—95%. Селективность процесса постепенно снижается за счет накопления в реакционной зоне соединений железа и других металлов. Эти соединения, с одной стороны, необратимо отравляют активные центры катализатора, а с другой стороны, катализируют распад целевого продукта реакции — гидроксилamina. Поэтому поиск путей вывода каталитических ядов представляет собой актуальную техническую задачу, решение которой позволит интенсифицировать процесс и увеличить межрегенерационный период работы катализатора. Решение этой задачи может быть достигнуто путем использования различных комплексообразователей.

Наконец, как было показано выше, дополнительная подача серной кислоты на пенно-газовый слой каждого реактора каскада позволяет управлять процессом синтеза. Кроме того, требуется дополнительная подача суспензии катализатора в растворе серной кислоты в таком количестве, чтобы концентрация катализатора в каждом реакторе каскада составляла 30—50 г/л.

Проведение процесса подобным образом приводит к существенной интенсификации процесса, значительно увеличению выхода целевого продукта и упрощает управление процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стефогло Е.Ф. Хим. технология (Киев), 1982, № 4, с. 18—21.
2. Tamhancar S.S., Gupte S.P., Chaudhari R.V. Chem. Eng. J., 1981, v. 22, № 1, p. 15—24.
3. Sicardi S., Conti R., Baldi G., Gresta R. Proc. 3-rd Eur. Conf. Mix., York, 1979. Bedford, 1979, v. 1, p. 217—228.
4. Патент Голландии № 165072 BO1J 8/08.
5. Kawakami Koei, Aio Tsuyoshi, Kusunoki Koichiro. Кагаку когаку ромбунсю, 1981, т. 7, № 1, с. 102—108.
6. Pavko A., Mistic D.M., Levec J. Chem. Eng. J., 1981, v. 21, № 2, p. 149—154.
7. Herskowitz M. Ibid., 1981, v. 22, № 2, p. 167—175.
8. Mata A.R., Smith J.M. Ibid., 1981, v. 22, № 3, p. 229—235.
9. Otto S., Lakota A., Levec J. Chem. Eng. Sci., 1981, v. 36, № 1, p. 157—162.
10. Weidmann J.A., Steiff A., Weinspach P.M. Chem.-Ing.-Ntchn., 1980, v. 52, № 12, p. 990—991.
11. Бродский С.Я., Иванов В.А., Усанова Н.А. Исследование массопереноса при синтезе метанола в трехфазном реакторе с суспензированным катализатором. Москва, МХТИ, 1982, 11с. Деп. в ВИНТИ 19.04.1982, № 1884-82 Деп.
12. Разумов И.М., Курганов В.М., Манишин В.В., Дукельский Г.Я. В сб.: Нефть, процессы и продукты ее углубленной переработки. М., 1983, с. 218—227.
13. Бродский С.Я., Иванов В.А., Леонов В.Е., Бух Т.В. Математическое моделирование трехфазного реактора синтеза метанола. Москва, МХТИ, 1982, 9 с. Деп. в ВИНТИ 19.04.1982, № 1883-82 Деп.
14. Балабеков О.С. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 7, с. 1553—1557.
15. Трехфазный кипящий слой и его применение в промышленности. Межвуз. темат. сб. Ред. Г.И. Ефремов. Ярославль, 1977, 204 с.
16. Chaudhari R.V., Ramachandran P.A. AIChE Journal, 1980, v. 26, № 2, p. 177—201.
17. Луценко Ф.Н., Мухленов И.П., Бартов А.Т., Прокопенко А.Н. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, № 1, с. 43—49.
18. Epstein Norman. Can. J. Chem. Eng., 1981, v. 59, № 6, p. 649—657.
19. Zwicky J.J., Gut G. Chem. Eng. Sci., 1978, v. 33, № 10, p. 1363—1369.
20. Химия и химическая технология. Межвуз. сб. науч. трудов. Пермь, Пермский ин-т, 1978, 194 с.
21. Hirose Tsutomu. Кагаку когаку, 1982, т. 46, № 4, с. 225.
22. Kato Jun. Там же, 1982, т. 46, № 4, с. 197—198.
23. Muroyama Katsuhiko, Fan Liang-Shih. Там же, 1982, т. 46, № 4, с. 220—225.
24. Koga Kunto. Там же, 1982, т. 46, № 4, с. 206—208.
25. Nakamura Masaaki. Там же, 1982, т. 46, № 4, с. 199—202.
26. Kato Yasuo, Hirose Tsutomu. Там же, 1982, т. 46, № 4, с. 215.
27. Schmitz M., Steiff A., Weinspach P.-M. Chem.-Ing.-Techn., 1982, v. 54, № 9, p. 852—853.
28. Parulekar S.J., Raghuram S., Shah Y.T. Chem. Eng. Sci., 1980, v. 35, № 3, p. 745—750.
29. Wiedmann J.A. Chem.-Ing. Techn., 1983, v. 55, № 9, p. 689—700.
30. Herskowitz M., Mosseri S. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1983, v. 22, № 1, p. 4—6.
31. Стефогло Е.Ф. Хим. пром-ть, 1983, т. №6, с. 45—48.
32. Клинициер В.А., Смуров С.И., Беляков Н.Г. Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1982, с. 17—21.
33. Kurten H., Zehner P. Chem.-Ing.-Techn., 1979, v. 51, № 3, p. 227.
34. Karaj F., Sincic D. Kem. u ind., 1981, v. 30, № 11, p. 639—646.
35. El-Temtamy S.A., El-Sharnoubi Y.O., El-Halwagi M.M. Chem. Eng. J., 1979, v. 18, № 2, p. 151—159.
36. El-Temtamy S.A., El-Sharnoubi Y.O., El-Halwagi M.M. Ibid., 1979, v. 18, № 2, p. 161—168.
37. El-Hisnawi A.A., Dudukovic M.P., Mills P.L. Chem. React. Eng. 7th Int. Symp., Boston, Mass., 4—6 Oct., 1982, Washington, D.C., 1981, p. 421—440.
38. Steiff A., Weinspach P.-M. Chem.-Ing.-Techn., 1982, v. 54, № 5, p. 526—527.
39. Deckwer W.-D., Schumpe A. Ibid., 1983, v. 55, № 8, p. 591—600.
40. Chapman C.M., Nienov A.W., Cooke M., Middleton J.C. Chem. Eng. Res. And Des., 1983, v. 61, № 3, p. 167—181.
41. Ушаков В.Г. Хим. и нефт. машиностроение, 1985, № 3, с. 3—5.
42. Брагинский А.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах: физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984, 336 с.
43. Старк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Л.: Химия, 1975, 384 с.
44. Nagata S., Yamamoto K., Ujihara M. Chem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 1959, v. 20, p. 336.
45. Nagata S., Yamamoto K., Hashimoto K., Naruse Y. Ibid., 1959, v. 21, p. 260.
46. Oldshue J.Y. Fluid Mixing. Chem. Eng. Progress, 1989, № 1, p. 33.
47. Lyons E.J., Parker N.H. Ibid., 1954, № 5, p. 629.
48. Штербачек З., Тауск П. Перемешивание в химической промышленности. Л.: Госхимиздат, 1963, 240 с.
49. Smith J.C. Chem. Ind., 1949, № 64, p. 3999.
50. Вишневецкий Н.Е., Глуханов Н.П., Ковалев И.С. Аппараты высокого давления с герметическим приводом. М.-Л.: Машгиз, 1960, 247 с.

