

# ПЕРСПЕКТИВЫ “ЗАПАСА ПРОЧНОСТИ” ПО МОЩНОСТИ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ В ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛАМИНСУЛЬФАТА НА ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА КОАО “АЗОТ”

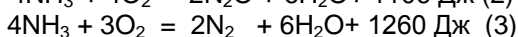
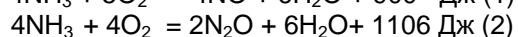
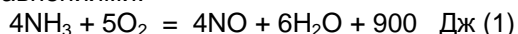
А.Ю. ЗАМОСТЬЯНОВ

*Предложены пути снижения экономических издержек в получении гидроксилaminsульфата на производстве капролактама КОАО “Азот”. Сделаны предварительные выводы по улучшению выпуска гидроксилaminsульфата, которые отражают снижение себестоимости и увеличение выхода готового продукта на производстве капролактама.*

Гидроксилaminsульфат (ГАС) используется в производстве капролактама на стадии перевода циклогексанона в оксим. Предприятие КОАО “Азот”, выпускающее капролактамы, имеет собственный цех по выработке этого вещества.

Проектная мощность цеха 40000 тонн в пересчете на 100% гидроксилamin (ГИАМ).

Производство гидроксилaminsульфата — сложный многостадийный технологический процесс. На первой стадии получения этого продукта осуществляется парокислородная конверсия аммиака. Процесс получения оксид азота (II) осуществляется в двух параллельно работающих контактных аппаратах под избыточным давлением не более 8,82 кПа и температуре (880-950)°С на платинародиевых сетках. Химизм процесса можно представить следующими уравнениями:

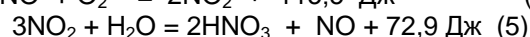
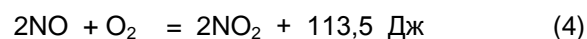


Реакция (1) – основная; реакции (2), (3) – побочные. Стехиометрическое объемное соотношение «аммиак-кислород» 1:1,25. Оптимальное объемное соотношение принимается 1:1,35.

Газообразный аммиак окисляется кислородом в присутствии водяного пара. Реакция окисления аммиака происходит с большим выделением тепла. Тепло реакции используется для получения водяного пара. Целевым продуктом превращений является оксид азота (II). Для увеличения скорости основной реакции процесс проводят при избытке кислорода.

Избыточный кислород реагирует с оксидом азота (II) и конденсируется водяным паром при температуре не более 95°С с образованием слабой азотной кислоты. Процесс охлаждения и конденсации

сопровождается следующими основными реакциями:



Парокислородную конверсию аммиака проводят в реакторе, представляющем собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим верхом и низом. В верхней части аппарата, между фланцами, установлена каталитическая система, состоящая из трех платиновых сеток, двух стальных разделительных сеток и улавливающей палладиевой сетки. Под каталитическими сетками расположены пакеты испарителей и пароперегревателя, предназначенные для утилизации теплоты реакции. Газовую смесь после смешения направляют в верхнюю часть реактора на распределительную решетку и далее на платинародиевые сетки, на которых при температуре (880-950)°С протекает реакция окисления аммиака.

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

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 (0,5 – 0,7) кгс/см<sup>2</sup>, которое поддерживается автоматически. Объемный расход аммиака является определяющим при регулировании соотношения газовых компонентов в смеси. Кислород поступает под давлением не более 2,2 кгс/см<sup>2</sup>, редуцируется до давления (0,5 – 0,7) кгс/см<sup>2</sup> которое также поддерживается автоматически. Объемный расход кислорода поддерживается автоматически в зависи-

мости от объемного расхода аммиака. Пар под давлением (10,0–13,0) кгс/см<sup>2</sup> поступает с температурой (220–260)°С, редуцируется до давления 5,0 кгс/см<sup>2</sup> и направляется в реактор для обеспечения пускового режима разогрева каталитических сеток.

Парогазовая смесь «аммиак-кислород-пар» смешивается в смесителе инжекторного типа в строго определенном, объемном соотношении. Объемная доля аммиака - 14,1%, объемная доля кислорода - 19%, объемная доля пара - 66,9%. Применение водяного пара, в качестве инертного защитного газа, обусловлено невозможностью использовать «чистую» аммиачно-кислородную смесь, которая находилась бы в области взрывоопасных концентраций (пределы взрываемости аммиака с кислородом составляют: нижний - 13,5%, верхний - 79%).

Применение пара снижает температуру реакции, а также поднимает нижний предел взрываемости аммиака в кислороде до 18,0%, при этом 3-х компонентная смесь «аммиак-кислород-пар» (при содержании NH<sub>3</sub> в смеси 14,1%) оказывается ниже нижнего предела взрываемости.

Для получения ГАС 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 ГАС и отравляющих катализатор на стадии синтеза этого продукта. Для очистки кислоты применяют активированный уголь. Процесс адсорбции проводится при атмосферном давлении при температуре не более 43 °С.

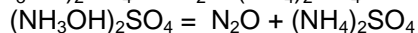
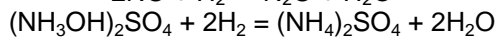
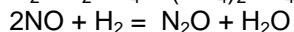
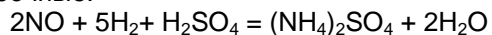
Синтез ГАС основан на каталитическом восстановлении оксида азота (II) водородом в разбавленной серной кислоте. Процесс осуществляется при температуре (35–45)°С, давлении (0,45–0,60) кгс/см<sup>2</sup> и соотношении водород: оксид азота (II) (1,7–1,8):1. В качестве катализатора используют платину, химически нанесенную на мелкодисперсный графит (платина на «электрографите»). Процесс проводят в каскаде реакторов смешения (6 реакторов в каскаде).

В системе протекают следующие реакции :

Основная:



Побочные:



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 – образования оксида азота (I).

Водород, поступающей на стадию синтеза ГАС, редуцируется и под давлением 1,5 кгс/см<sup>2</sup> подается на стадию приготовления газовой смеси. Нитрозные газы, поступающие со стадии парокислородной конверсии аммиака, смешиваются с водородом, и поступают параллельно в каждый из реакторов синтеза ГАС.

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

Газовая смесь подается в реактор снизу через распределительное устройство, восстановление окислов азота 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 (II) ) под давлением (0,45-0,65) кгс/см<sup>2</sup> поступают в коллектор хвостовых газов. Содержание водорода и оксида азота (II) в хвостовых газах из каждого реактора контролируется автоматическим анализатором.

Хвостовые газы (содержание оксида азота (I) не более 10,5%) из реакторов каскада проходят сепаратор и гидрозатвор, а потом направляются на факельную установку, где происходит их термическое разложение до элементарного азота и воды в потоке водорода.

Важную роль в процессе получения ГАС 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 [1].

Динамика выпуска ГИАМ демонстрирует непрерывный рост объемов его производства на КАО «АЗОТ» (рисунок 1), но цех работает с высокими экономическими издержками производства ГИАМ, что отражается на себестоимости готового продукта (таблица 1) [1].

**ПЕРСПЕКТИВЫ «ЗАПАСА ПРОЧНОСТИ» ПО МОЩНОСТИ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ В  
ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ГИДРОСИЛАМИНСУЛЬФАТА НА ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА  
КОО «АЗОТ»**

Таблица 1

Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т  
гидросиламинсульфата

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода ( кг / т, нм <sup>3</sup> / час )	
	По проекту	Достигнутые на момент составление регламента
Аммиак газообразный технический	0,840 тм <sup>3</sup>	0,900 тм <sup>3</sup>
Кислород газообразный технический	1,480 тм <sup>3</sup>	1,777 тм <sup>3</sup>
Водород технический	1,550 тм <sup>3</sup>	1,685 тм <sup>3</sup>
Водяной пар Р = 1,3 МПа	2,46 Гкал	1,2025 Гкал
Электроэнергия	1,08 МВт / час	1,211 МВт / час 1 каскад синтеза ГАС
		0,866 МВт / час 2 каскада синтеза ГАС
		0,742 МВт / час 3 каскада синтеза ГАС

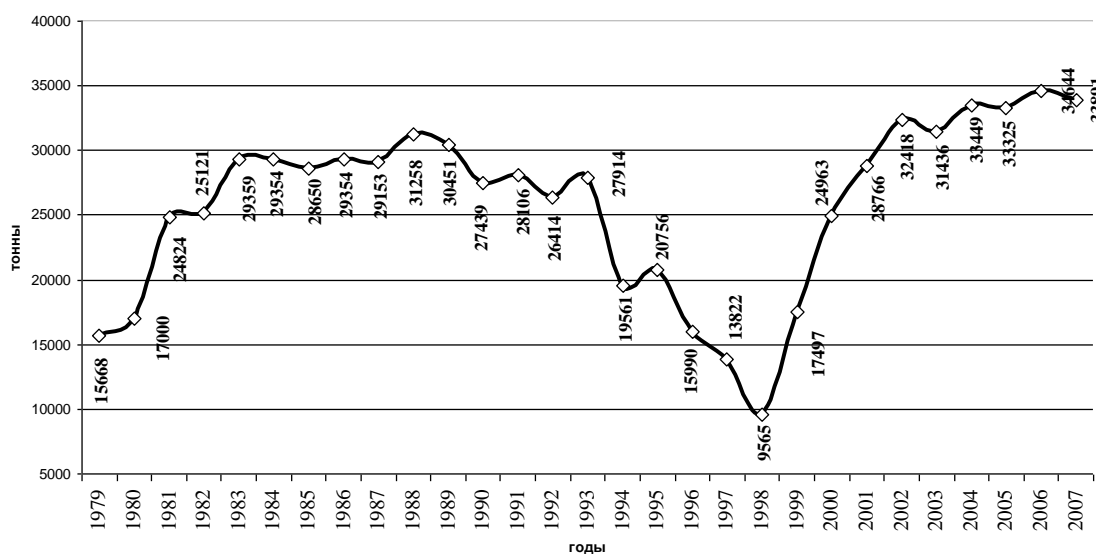


Рисунок 1. Выработка ГИАМ

Пути снижения издержек в технологии производства ГАС заключаются в:

- 1) двухступенчатом гидрировании избыточного кислорода в нитрозных газах на стадии парокислородной конверсии аммиака согласно рекомендациям, приведенным в [2];
- 2) утилизации хвостовых газов (абгазов) в паровом котле с предварительным окислением в среде природного газа на стадии синтеза ГАС согласно рекомендациям, приведенным в [3].

В результате этого можно:

- 1) утилизировать постоянный сток азотнокислого конденсата из отделения получения концентрированного оксида азота (II) и сделать технологию бессточной;
- 2) снизить затраты сырья (NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) на производство 1 т 100 %-ного ГАС на 5-7 %;
- 3) исключить расход обессоленной воды на разбавление серной кислоты;

4) обеспечить содержание оксидов азота в газовых выбросах в атмосферу на уровне санитарных норм;

5) увеличить выработку пара на 30-40%;

6) увеличить объем выработки концентрированного оксида азота (II) и, соответственно, гидросиламинсульфата.

7) снизить затраты на энергоресурсы за счет выработки:

- тепловой энергии (в паровых котлах)
- электрической энергии (в газовой и паровой турбинах).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постоянный технологический регламент №23 производства капролактама цеха гидросиламинсульфата: метод прямого синтеза 2008, С.403.
2. Андреева Н. В., Эльнатанов А. И. // Хим. пром. - 2001. № 7, - С.52.
3. Замостьянов А. Ю. // Вестн. КузГТУ. - 2009. № 2, - С.251.