

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация процесса получения капролактама из
циклогексаноноксима на ПАО «КуйбышевАзот»»

Студент

Р. С. Никифоров

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., П. А. Глухов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 43 с., 4 рисунков, 10 таблиц, использовано 24 источника, 5 л. графического материала.

ПРОИЗВОДСТВО КАПРОЛАКТАМА, ПЕРЕГРУППИРОВКА
БЕКМАНА, ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМ, КАПРОЛАКТАМ,
ТЕПЛООБМЕННИК, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Цель работы: интенсификация процесса перегруппировки циклогексаноноксима в капролактаме на установке ПАО «Куйбышевазот».

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса перегруппировки Бекмана в производстве капролактама, чертеж теплообменника, химизм процесса, таблицу материального баланса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса производства перегруппировки, параметры процесса, механизм и кинетика.

В технологической части представлено описание технологической схемы перегруппировки ПАО «Куйбышевазот». Предложен вариант модернизации.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для проектируемой установки, подбор и расчет теплообменника.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	6
1.1 Физико-химические основы процесса	8
1.2 Характеристика сырья и продуктов	14
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	15
2.1 Описание технологической схемы	15
2.2 Аппаратурное оформление процесса	18
2.3 Аналитический контроль производства	26
2.4 Возможности модернизации процесса	28
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	29
3.1 Материальный баланс процесса	29
3.2 Энергетический баланс процесса	34
3.3 Расчет и выбор теплообменника	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	41

ВВЕДЕНИЕ

Капролактамы были впервые синтезированы в 1899 г., однако практическое значение они приобрели после того, как была показана возможность их полимеризации с получением полиамидных волокон. Производство синтетических полиамидных волокон впервые было основано в 1938 г. в США, где было создано первое опытное производство нейлона 66. Почти одновременно началось опытное производство полиамидных волокон в Германии на основе капролактама. В нашей стране было создано многотоннажное производство капролактама, которое в настоящее время имеется в России, Белоруссии, Украине и Узбекистане.

Производство капролактама на «КуйбышевАзоте» создавалось в две очереди. Первая очередь была создана по совместному проекту российских проектировщиков из ГИАП и восточно-германской фирмы «Хемия Анлагенбау». Вторая очередь по аналогичному проекту. В 1995 году на первой и второй очередях производства были пущены установки ионообменной очистки, которые гарантируют высшее качество кристаллического капролактама. Российский капролактамы сразу составили конкуренцию известным европейским фирмам, лидирующим в его производстве. Объемы производства капролактама на «КуйбышевАзот» постоянно наращиваются, а качество технологии и конечного продукта неуклонно совершенствуются.

Целью бакалаврской работы является интенсификация процесса перегруппировки циклогексаноноксима в капролактамы.

Задачи:

1. Рассмотреть физико-химические основы изомеризации Бекмана, в т.ч. химизм, механизм и параметры процесса;

2. Проанализировать существующую схему получения перегруппированного продукта на площадке ПАО «Куйбышеватот» с точки зрения возможности ее модернизации и интенсификации;

3. Предложить способ модернизации;

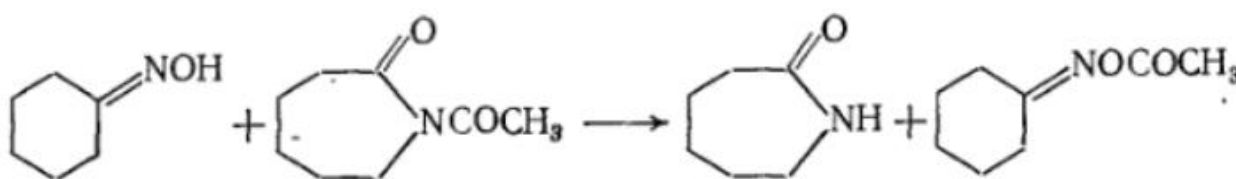
4. Произвести расчеты реакторного узла стадии перегруппировки для проектируемой установки. Сделать выводы об эффекте модернизации.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

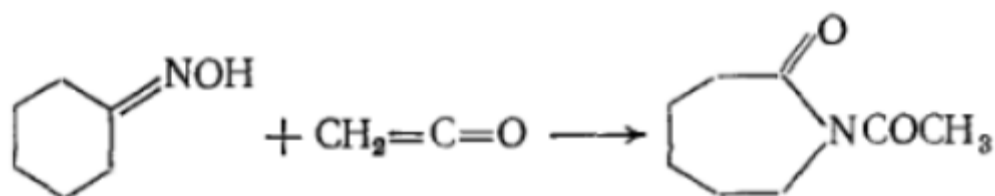
Традиционным способом получения капролактама является бекмановская перегруппировка под действием олеума оксима циклогексанона, образовавшегося в результате взаимодействия циклогексанона и гидросиламина.

Существует описание способа осуществления перегруппировки путем изомеризации оксима в жидком SO_3 . Однако для обеспечения требуемой конверсии процесса необходимо использовать в качестве исходного сырья обезвоженный оксим.

Фирма Sanebo (Япония) предлагает проведение двух реакций с целью получения капролактама из оксима. Реакция оксима с N-ацетилкапролактамом (при температуре 400-500 К) протекает в присутствии уксусной кислоты в качестве катализатора. После чего полученные продукты подвергаются ректификации с выделением капролактама и о-ацетилциклогексаноноксिमом, который в дальнейшем направляется на стадию синтеза N-ацетилкапролактама на алюмосодержащем силикатном катализаторе:



Следующим вариантом получения капролактама из оксима является взаимодействие последнего с кетоном. Для осуществления такого процесса используется алюмосиликатный катализатор, а температура процесса составляет около 570°C . В результате происходит образование ацетилкапролактама:



В результате гидролиза последнего образуется целевой продукт, а также уксусная кислота.

Итальянские исследователи разработали технологию выделения капролактама из продукта процесса, не включающую в себя стадию нейтрализации аммиаком.

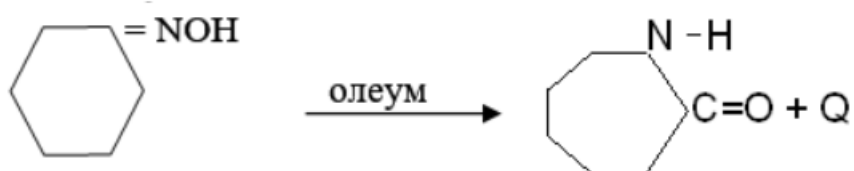
Процесс перегруппировки оксима циклогексанона в капролактама обычно проводится в присутствии олеума с различным содержанием SO_3 . Одним из продуктов производства капролактама является сульфат аммония, который, хоть и используется в дальнейшем как удобрение, ограничивает повышение производительности производства.

В связи с этим имеются разработки, целью которых является исключение сульфата аммония из продуктов реакции. Предлагается использование вместо олеума фосфорной кислоты, или использование части сульфата на стадии синтеза оксима, или производство капролактама путем реакции между гидросульфатом нитрозония и циклогексилкарбоновой кислотой [1].

1.1 Физико-химические основы процесса

В основе процесса получения из циклогексаноноксима капролактама лежит реакция перегруппировки, открытая Бекманом в 1886 году [1, 2, 3].

Процесс перегруппировки протекает согласно реакции:

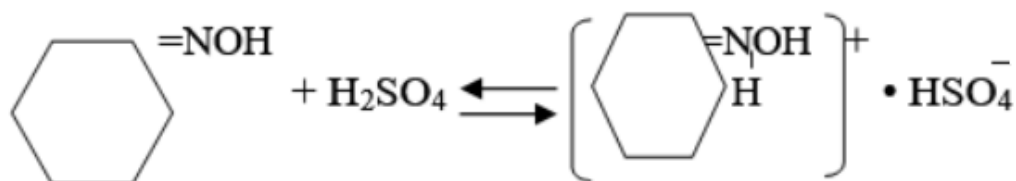


Реакция идет с выделением тепла в количестве 235 кДж - в пересчете на 1 моль оксима.

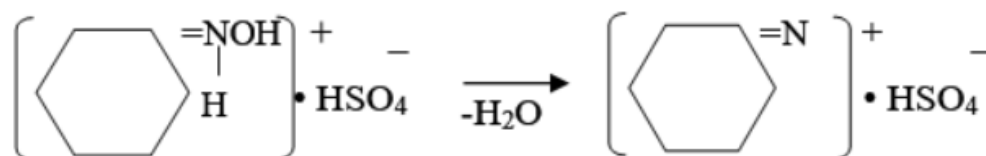
Изомеризация протекает с участием агентов – например, буферной смеси олеума и капролактама. Описываемый метод предполагает интенсивное охлаждение реакционной массы с целью снижения риска взрыва.

Механизм является ионным и включает образование катиона с положительным зарядом на атоме азота и миграцию к нему алкильной группы. На заключительной стадии лактимная форма ϵ - капролактама переходит в лактамную.

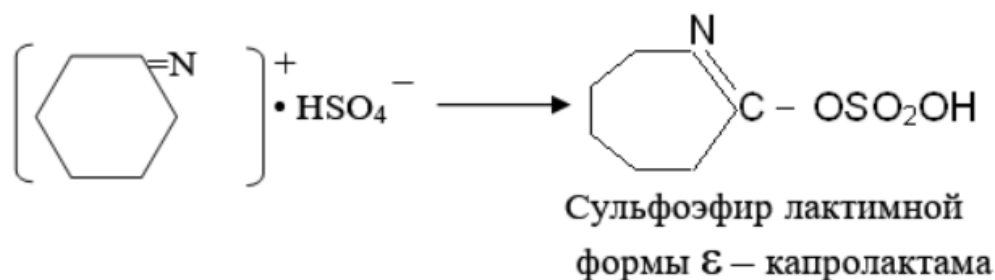
Механизм процесса можно разделить на несколько стадий, первой из которых является присоединение протона к молекуле оксима:



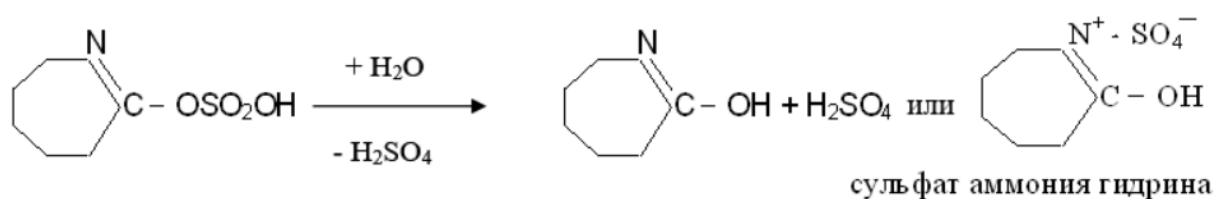
Вторая стадия - дегидратация оксима в ионной паре, при которой происходит образование катиона с положительным зарядом на атоме азота:



Третья - миграция к атому азота близлежащего атома углерода с расширением цикла:



Четвертая - Гидролиз сульфозфира лактимной формы ϵ – капролактама с образованием ϵ - капролактама в лактимной форме и серной кислоты:

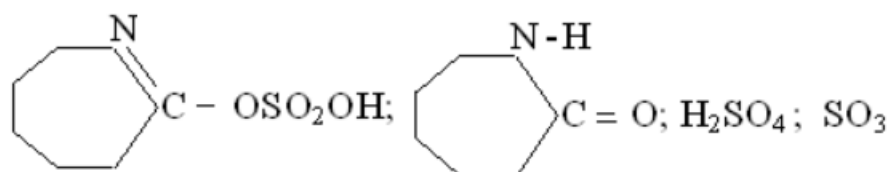


Стадия гидролиза сульфозфира в крепком олеуме протекает незначительно, этим и обусловлена необходимость стадии нейтрализации, где в основном проходит гидролиз сульфозфира.

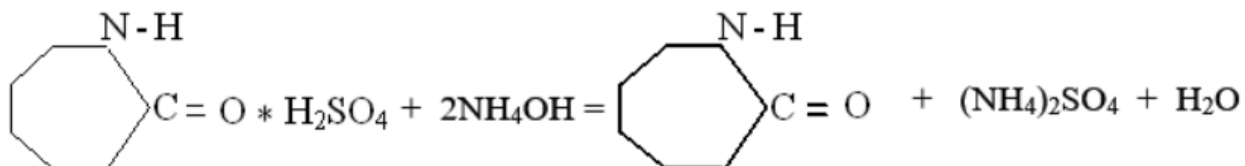
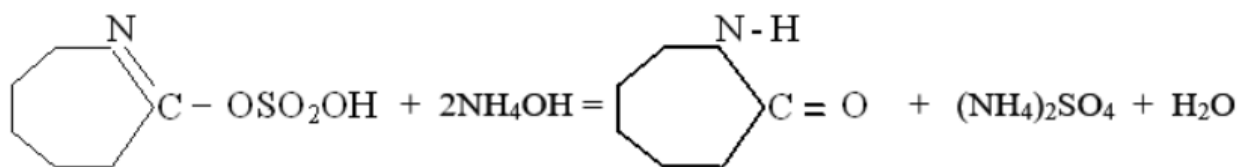
Пятая стадия – переход ϵ -капролактама из лактимной формы в лактамную (лактим-лактаманная таутомерия):



Лимитирующей стадией Бекмановской перегруппировки является разрыв связи С–С с образованием связи С–N. Ввиду незначительного гидролиза сульфозфира в 19-24% олеуме, перегруппированный продукт состоит из следующих соединений:



В связи с этим процесс получения лактамного "масла" заканчивается обработкой перегруппированного продукта аммиачной водой на стадии нейтрализации:



Процесс Бекмановской перегруппировки оксима в лактам проводится в реакторах перегруппировки по двухступенчатой схеме. Перегруппировка оксима осуществляется при температуре в реакторах от 90 °С до 110 °С. Данные температуры обеспечивают наивысшую скорость целевой реакции при относительно низких скоростях побочных реакций. При более низкой температуре происходит накопление оксима вследствие понижения скорости реакции и увеличения вязкости циркулирующего перегруппированного продукта. Оксим и олеум подаются в молярном соотношении, так чтобы кислотность перегруппированного продукта составила от 59 % до 64 % на первой ступени и от 55 % до 58 % на второй ступени. При кислотности менее 55 % происходит увеличение вязкости перегруппированного продукта и как следствие этого, ухудшение теплосъема и накопление оксима в продукте, что

может привести к выбросу. Кроме того, при снижении кислотности происходит неполное связывание воды в оксимае, что приводит к гидролизу оксима на анон и гидроксилламин. Выделившийся анон в свою очередь вступает в реакции поликонденсации с образованием продуктов конденсации и воды. Реакция идет как цепная и приводит к выбросу токсичных продуктов. Увеличение кислотности перегруппированного продукта более 65 % ведет к неоправданному перерасходу олеума, а также снижает эффективность процесса перегруппировки, так как SO_3 в олеуме оказывает окисляющее действие на лактам [3].

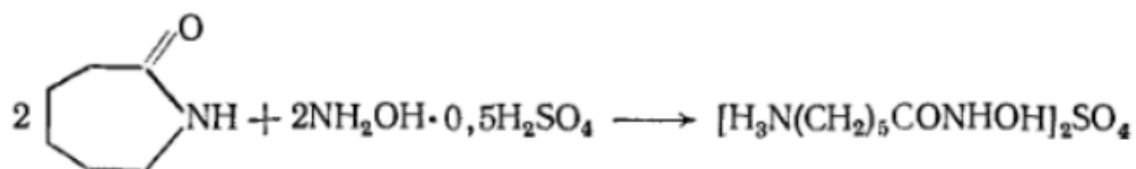
Критерием отсутствия воды в перегруппированном продукте является массовая доля свободного SO_3 в перегруппированном продукте.

Примеси, содержащиеся в исходных продуктах, могут влиять на процесс следующим образом: повышенное содержание анола в аноне ведет к увеличению оптической плотности готового капролактама.

При перегруппировке анол реагирует с олеумом с образованием продуктов разложения, повышенное содержание анона в оксимае ведет к возможности сульфирования анона и вспенивания при перегруппировке.

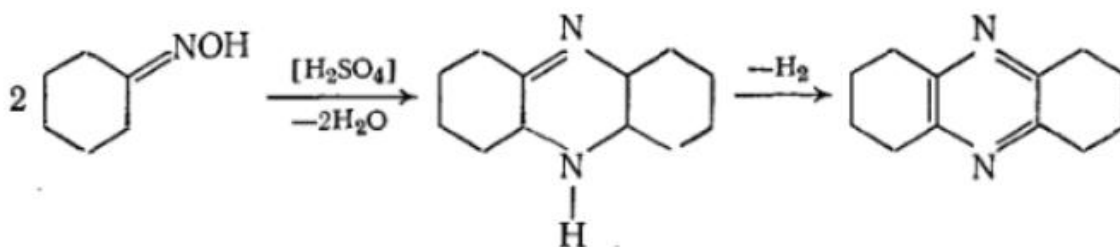
Основными параметрами, влияющими на скорость перегруппировки, являются: температура процесса, кислотность реакционной среды, соотношение компонентов оксим:олеум, содержание в реакционной смеси капролактама. Скорость процесса заметно снижается в случае повышенного соотношения оксим:олеум, а также повышенного содержания капролактама в реакционной зоне.

Основной причиной протекания побочных реакций в процессе перегруппировки является качество исходного оксима. Зачастую образование побочных продуктов вызвано реакцией примеси гидроксиламина в оксимае с капролактамом, результатом которой является образование ϵ -аминокапрогидроксамовой кислоты согласно уравнению:



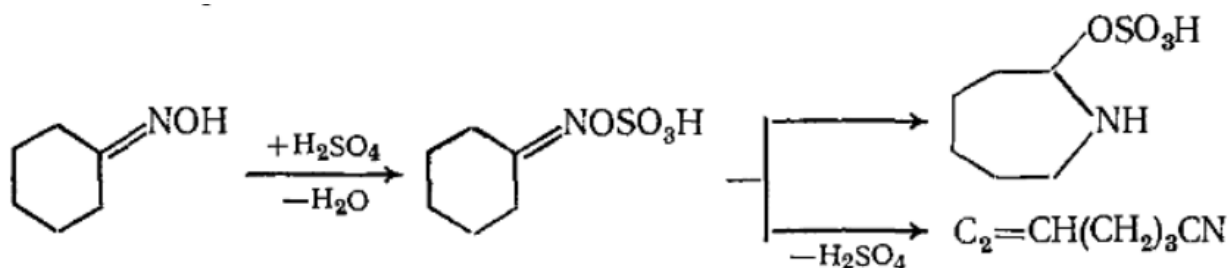
Получаемое соединение способно к образованию летучих составляющих в результате стадий выпаривания и дистилляции.

Также в составе готовой продукции могут присутствовать следующие компоненты: циклогексанон, анилин и окстагидрофеназин. Причем образование последнего можно объяснить следующей цепочкой превращений:



Другим нежелательным процессом перегруппировки является гидролиз поступающего оксима, связанный с высоким содержанием воды в составе исходного сырья, а также малой концентрацией SO_3 . Однако данный побочный процесс легко исключается путем подбора оптимальных параметров процесса.

С увеличением температуры процесса перегруппировки возможно образование эфира и серной кислоты:



Таким образом, для осуществления процесса перегруппировки оксима в капролактам необходимо на стадии изомеризации поддержание оптимального температурного режима, а также обеспечение требуемого соотношения оксим:олеум. Объем подаваемого на изомеризацию олеума зависит от содержания влаги в составе оксима и SO_3 в самом олеуме. При этом оптимальным считается остаточное содержание ангидрида в реакционной массе на выходе из зоны реакции около 1,5%.

Показатель кислотности, т.е. содержание серной кислоты в продукте изомеризации, при перегруппировке оксима с остаточным содержанием воды от 4 до 5% олеумом с концентрацией ангидрида около 23% составляет не более 61%. Повышенная кислотность является причиной окисления оксима, сниженный показатель вызывает протекание побочных реакций.

Избыток олеума необходим для осуществления требуемого перемешивания реакционной массы путем снижения ее вязкости. Повышение вязкости раствора влечет за собой ухудшение перемешивания, а, следовательно, образования внутри реакционной массы зон перегрева, что является причиной осмоления целевого продукта.

Повышение температуры процесса выше 130°C влечет за собой термическую деструкцию органических веществ, т.е. снижение выхода перегруппированного продукта.

В процессе перегруппировки немаловажным фактором, влияющим на качество продукта, является поддержание необходимого температурного режима во всем реакционном слое, т.е. обеспечение отвода необходимого для процесса тепла, а также тщательное перемешивание реакционной массы. Иначе в некоторых участках реакционной массы образуются зоны перегрева, в результате чего происходит разложение оксима [1, 3].

1.2 Характеристика сырья и продуктов

Характеристики сырья и продуктов производства представлены в табл.

1.

Таблица 1 – Характеристики сырья и продуктов процесса [3]

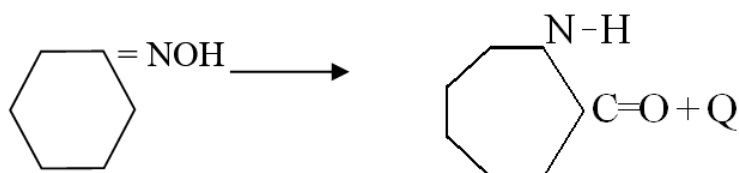
Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Значение
Циклогексаноноксим после сборника 1/17 ₁	Настоящий технологический регламент	Массовая доля воды, не более, %;	5,0
		Массовая доля циклогексанона, не более, %	0,2
Олеум улучшенный	ГОСТ 2184-77	Массовая доля свободного серного ангидрида (SO ₃), %	19-24
		Расход, не более, м ³ /ч	13
		Давление, не более, МПа (кгс/см ²),	0,6 (6,0)
		Температура, не менее, °С	10
Перегруппированный продукт из сборника поз.1/28	Настоящий технологический регламент	Кислотность, %;	55-58
		Перманганатная потребность, не более, мг KMnO ₄ /кг;	2000
		Массовая доля циклогексаноноксима, не более, %;	0,1
		Массовая доля свободного серного ангидрида, %	1-5

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы

Перегруппировка оксима в лактам осуществляется в среде 19–24 % олеума, при температуре 90–125 °С и атмосферном давлении; при работе двухступенчатой перегруппировки процесс осуществляется в две ступени:

- на первой ступени процесс протекает при температуре 90-105 °С;
- на второй ступени процесс протекает при температуре 93-112 °С по уравнению:



Реакция идет с выделением тепла в количестве 235 кДж - в пересчете на 1 моль оксима.

На первой ступени реакция перегруппировки протекает в циркуляционном контуре: смеситель поз. 01/0486.1,2 → реактор поз.01/0480.1 → смеситель поз. 01/0485.1,2 → насос поз. 01/0510.1-3 → смеситель поз. 01/0486.1,2 при температуре 90÷105 °С;

На второй ступени процесс протекает в циркуляционном контуре: смеситель поз. 01/0486.3,4 → реактор поз.01/0480.2 → смеситель поз. 01/0485.3,4 → насос поз. 01/0512.1-3 → смеситель поз. 01/0486.3,4 при температуре 93÷112 °С.

Циклогексаноноксим подается на стадию двухступенчатой перегруппировки насосами поз.01/0740.1-4 через фильтры очистки поз.01/0741.1,2 в смесители поз.01/0486, установленные перед теплообменниками на линиях циркуляции перегруппированного продукта.

На I-ю ступень подается 85 % от общего количества подаваемого на стадию перегруппировки циклогексаноноксима (оксима), на вторую ступень 15 %.

Олеум с содержанием свободного SO_3 19÷24 % со склада корпуса 926 поступает в горизонтальную емкость поз.01/0450. Обогрев емкости зимой ведется горячей водой. Из емкости поз.01/0450 насосами поз.01/0460.1,2 олеум подается через фильтры поз 01/0471.1,2 в емкость поз.01/0470, из которого самотеком поступает в смесители поз.01/0485.1,2, установленные на линиях циркуляции перегруппированного продукта.

Обычно при нормальном режиме работы олеум подается только на первую ступень перегруппировки, на вторую ступень олеум подается при работе на малых нагрузках в режиме одной ступени. В процессе перегруппировки выделяющееся тепло реакции снимается в циркуляционных пластинчатых холодильниках поз.01/0500.1,2. (площадь теплообмена $F=69,8 \text{ м}^2$) с помощью циркуляционной охлаждающей воды (цикловой воды).

Перегруппированный продукт самотеком поступает из реактора I-ой ступени поз.01/0480.1 в реактор II ступени поз.01/0480.2. На вторую ступень подаются оставшиеся 15 % оксима в один из смесителей поз.01/0486.3,4, установленных перед циркуляционными пластинчатыми холодильниками поз.01/0511 на линиях циркуляции перегруппированного продукта.

На II ступени в режиме двухступенчатой перегруппировки работает один из циркуляционных контуров, другой находится в резерве. В режиме одноступенчатой перегруппировки II ступень работает двумя контурами. Температура на этой ступени поддерживается в пределах 93÷110 °C.

В процессе перегруппировки выделяющееся тепло на второй ступени снимается цикловой водой, подающейся в циркуляционные пластинчатые холодильники поз.01/0511.1,2, площадью теплообмена $F=32,8 \text{ м}^2$.

Перегруппированный продукт после реактора поз.01/0480.2 самотеком поступают в реактор нейтрализации поз.01/0550.

Газовая фаза из реакторов перегруппировки, дренажных емкостей и емкости олеума поз. 01/0470 отсасывается с помощью вентиляторов поз.01/0840.1,2 через скруббер поз.01/0830. В скруббере осуществляется улавливание серного ангидрида с помощью подаваемого на орошение КНПЭ стадии дистилляции. Также в скруббер предусмотрена подача аммиачной воды. Конденсат из верхней и нижней секций скруббера поз.01/0830 сливается в реактор нейтрализации поз.01/0550 [4, 5].

Параметры процесса, влияющие на его безопасность, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Параметры процесса

Наименование параметра, определяющего взрывоопасность процесса	Единица измерения	Значение параметра
I ступень		
Расход циклогексаноноксима на циркуляционный контур	м ³ /ч	max 7,5
Расход олеума на циркуляционный контур	м ³ /ч	min 0,98
Температура в реакторе поз.1/21 ₄	°C	min 80 max 110
Температура в циркуляционном контуре после холодильников поз. 1/23 ₄	°C	min 77 max 110
поз. 1/23 ₅	°C	min 77 max 110
Давление перегруппированного продукта в циркуляционном контуре	кгс/см ²	min 2,2
II ступень		
Расход циклогексаноноксима в циркуляционный контур	м ³ /ч	max 2,2
Температура в реакторе поз.1/21 ₂	°C	min 80 max 110
Температура в циркуляционном контуре после холодильника поз. 1/23 ₂	°C	min 77 max 110

2.2 Аппаратурное оформления процесса

Аппаратурное оформление процесса перегруппировки Бекмана в схеме производства капролактама значительно влияет на качество целевого продукта, а также на потери всего процесса. Стадия получения капролактама из оксима является сильно экзотермической и быстротечной. В связи с этим с целью недопущения образования зон перегрева в реакционной массе требуется ее тщательное перемешивание.

Известно промышленное использование циклонного реакционного аппарата, в котором подача оксима осуществляется через специальное распределительное устройство. При этом предъявляются определенные требования к вязкости исходного раствора, для обеспечения которых используется избыток олеума. Это является основным недостатком такого реактора.

Для снижения расхода олеума может быть осуществлено двухступенчатое (каскадное) смешение. При этом на первой ступени процесса в реакционную зону подается часть оксима со всем объемом олеума, а на второй – остаток оксима.

Еще одна конструкция реакционного аппарата представляет собой циклонный смеситель, оснащенный трубкой для ввода оксима, и дополнительную смесительную камеру, располагающуюся под основным смесителем. Особенностью данной конструкции является отсутствие зон перегрева ввиду эффективного перемешивания и выравнивания температурного режима в зоне смешения. Однако, такой вариант реакторного оформления несет за собой большие потери целевого продукта.

В патенте [1] описана конструкция реактора синтеза капролактама, отличающаяся повышенным выходом целевого продукта, сниженным расходом олеума, отсутствием зон перегрева.

Описываемая конструкция приведена на рис. 1.

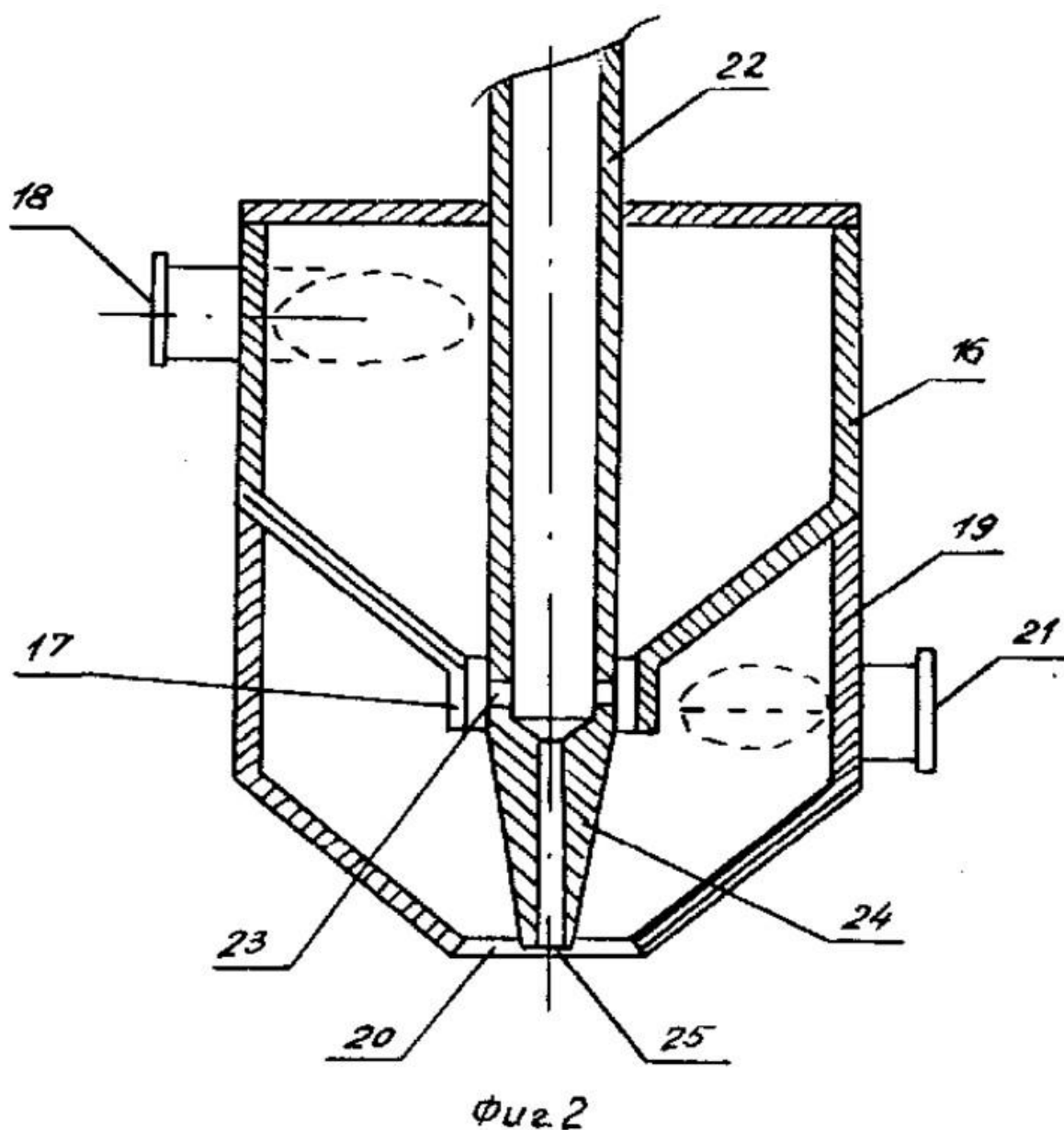


Рисунок 1 – Конструкция реактора для осуществления Бекмановской перегруппировки в производстве капролактама

16 - соосный смеситель; 17, 20 – сопло; 18, 21 – патрубков подвода циркулирующей массы; 19 – дополнительная камера; 22 – трубка подачи циклогексаноноксима; 23 – радиальные отверстия; 24 – конусная заглушка; 25 – сквозной канал

На рис. 2 представлена схема осуществления реакции изомеризации оксима в капролактам.

Оксим циклогексанона направляется в реактор 1, олеум подается на всас насоса 2, где происходит его смешение с реакционным раствором, после чего образующаяся смесь направляется в циклонный смеситель 16.

Количество подаваемого олеума устанавливается исходя из значения соотношения циклогексаноноксим:олеум около 0,7:1.

Оксим циклогексанона подается через отверстия 23 трубки 22. Образующаяся реакционная смесь на выходе из сопла 17 смешивается с потоком второго контура циркуляции и охлаждается.

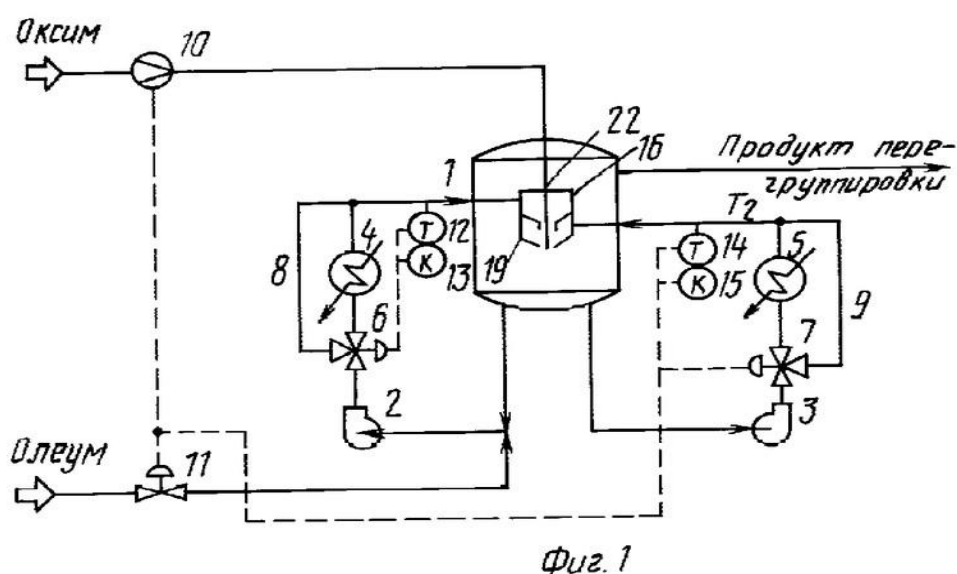


Рисунок 2 – Технологическое оформление процесса перегруппировки Бекмана в производстве капролактама

1 – реактор; 2, 3 – насос; 4, 5 – теплообменник; 6, 7 – клапан; 8, 9 – байпасы; 10 – расходомер; 11 – газоанализатор; 12, 14 – датчики температуры; 13, 15 – датчики кислотности.

Распространен метод синтеза капролактама путем быстрого смешения оксима циклогексанона с олеумом в среде реакционного раствора при

температуре не более 130°C. Отвод избыточного тепла реакции отводится в выносном теплообменнике. Схема предусматривает стадии нейтрализации образовавшегося продукта перегруппировки и выделение капролактама.

Данный метод отличается повышенным расходом олеума (около 1,6 кг на 1 кг капролактама). Избыток олеума необходим для осуществления требуемого перемешивания реакционной массы путем снижения ее вязкости. Повышение вязкости раствора влечет за собой ухудшение перемешивания, а, следовательно, образования внутри реакционной массы зон перегрева, что является причиной осмоления целевого продукта.

Повышение температуры процесса выше 130°C влечет за собой термическую деструкцию органических веществ, т.е. снижение выхода перегруппированного продукта.

Одним из способов снижения расхода олеума на синтез капролактама является осуществление перегруппировки в две стадии.

Около 70% от общего количества оксима направляют в первый реактор, в котором находится раствор капролактама с серной кислотой (соотношение близко к 1:1,5) и SO₃ (от 2,5 до 14% мас.). Температура в реакторе поддерживается в пределах от 50 до 105 °C. Количество олеума, подаваемого в реактор рассчитывается из требуемого содержания SO₃ в растворе.

Поток образовавшейся реакционной массы в 1 реакторе направляют в реакционный аппарат 2, куда подается оставшиеся 30% оксима. Температуру в аппарате поддерживают от 70 до 100°C при соотношении капролактама:кислота более 1:1,15.

Такой способ организации технологического процесса обладает несколькими недостатками, одним из которых является (в случае уменьшения подачи олеума) использование дорогостоящих насосов, перекачивающих вязкие среды. Еще одним недостатком является дисбаланс

по нагрузке реакторов и вспомогательного оборудования, связанный с различными вязкостью среды, тепловыми нагрузками и скоростью процесса.

В патенте [2] предложен способ проведения перегруппировки, который исключает данные недостатки.

Особенностью описываемой методики является проведение первой ступени процесса (смещения оксима с олеумом и реакционного раствора) в нескольких параллельно работающих реакционных аппаратах. Время пребывания реакционной массы в реакторах первой ступени составляет около 30 минут при температуре, не превышающей 115°C, после чего выходящие материальные потоки объединяются в один и подаются в реактор второй ступени. Время второй стадии составляет около 5 минут, температура процесса около 120°C.

Предлагаемое решение позволяет улучшить перемешивание основного количества оксима и олеума, что значительно снижает возможность перегревов реакционной массы, увеличивает выход целевого продукта, снижает потери.

На второй стадии процесса наблюдается лучшее использование тепла реакции, которое полностью используется на нагрев большого количества подаваемой реакционной массы с первой ступени.

За счет осуществления второй стадии процесса в течение 5 минут температура реакционной массы повышается до 393 К. В связи с этим вязкость среды в реакторе снижается и, улучшается, перемешивание и теплообмен.

Технологическая схема предлагаемого решения представлена на рис. 3:

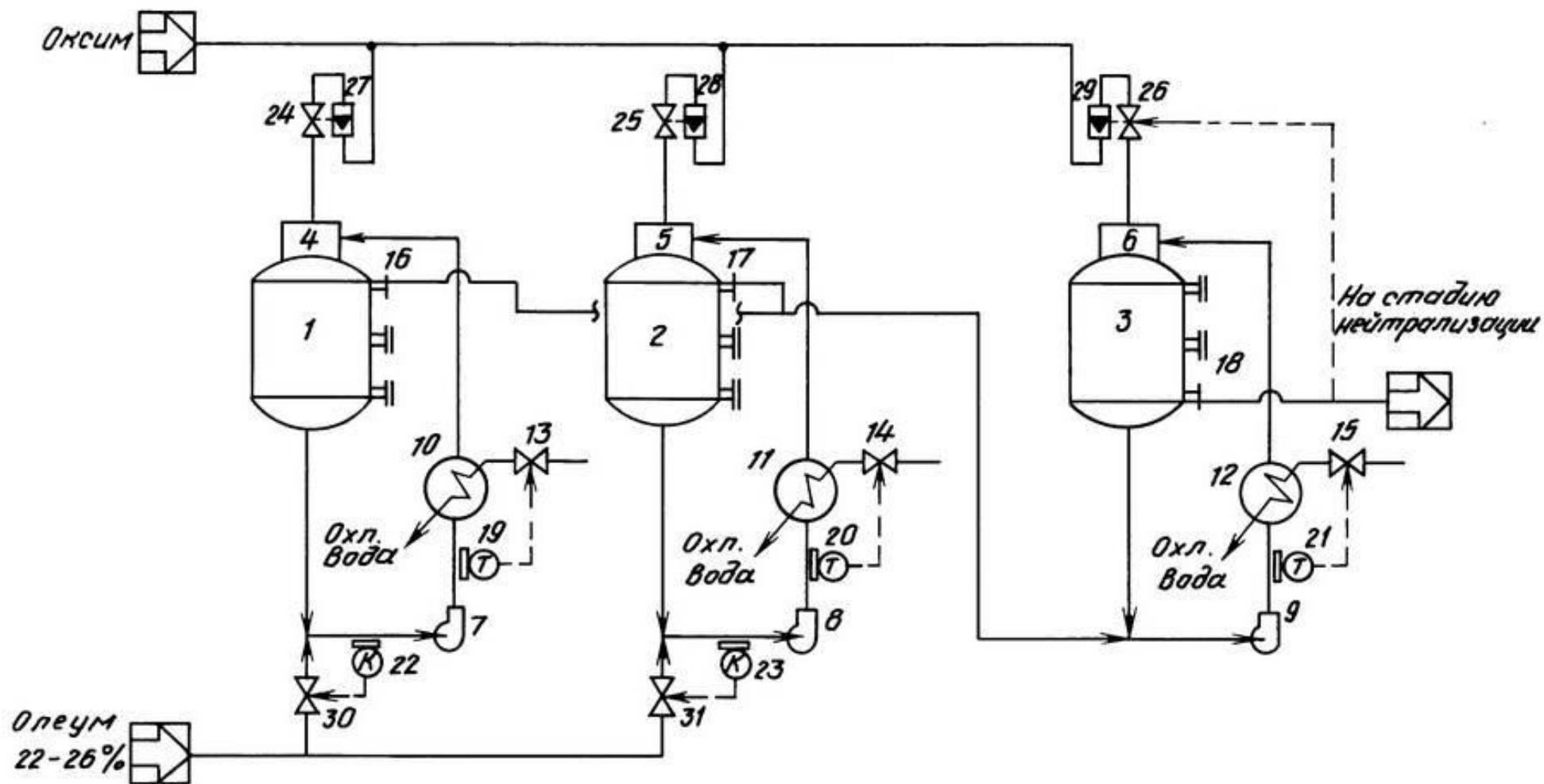


Рисунок 3 – Технологическая схема осуществления перегруппировки Бекмана с несколькими реакционными аппаратами первой степени процесса

где 1,2 – реактора первой ступени; 3 – реактор третьей ступени; 4,5,6 – циклоны; 7,8,9 – насосы; 10,11,12 – теплообменники; 13,14,15 – клапаны; 16,17,18 – патрубки переливные; 19,20,21 – датчики температуры; 22,23 – датчики кислотности срезы; 24,25,26,30,31 – регуляторы; 27,28,29 – датчики расхода.

Результаты эксперимента, описываемые в патенте [2] представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3 – Рабочие параметры первой ступени предлагаемой в патенте [2] технологии осуществления перегруппировки Бекмана

Показатель	Пример		
	1	2	3
Подача олеума на установку, мас. ч.	13000	13000	26000
Подача оксима на 1 ступень, мас. ч.	10000	8000	19000
1 ступень: кислотность, мас. ч.	59,1	64,7	60,4
сод. изб. SO ₃ , мас. ч.	2,6	4,8	3,1
температура в р-ре, °С	125	105	115
объем циркуляции, мас. ч.	500000	600000	470000
ΔТ на теплообм. °С	30	20	30
температура после теплообм. °С	95	85	85

В патенте [3] описывается способ осуществления перегруппировки Бекмана в процессе получения капролактама, обеспечивающий отсутствие сульфата аммония в продуктах реакции.

Процесс перегруппировки оксима циклогексанона в капролактама обычно проводится в присутствии олеума с различным содержанием SO₃. Одним из продуктов производства капролактама является сульфат аммония, который, хоть и используется в дальнейшем как удобрение, ограничивает повышение производительности производства.

Таблица 4 - Рабочие параметры второй ступени и результаты экспериментальной части согласно данным [2]

Продолжение таблицы

Показатель	Пример		
	1	2	3
Подача оксима на 2 ступень, мас. ч.	–	2670	5000
2 ступень: кислотность, мас. ч.	–	57,4	54,3
сод. изб. SO ₃ , мас. ч.	–	2,0	0,8
температура в р-ре, °С	–	100	120
объем циркуляции, мас. ч.	–	380000	460000
ΔТ на теплообм. °С	–	10	8
температура после теплообм. °С	–	90	112
Выход по органике, %	95,6	96,3	97,6
Уд. расход олеума, т/т	1,50	1,39	1,22
Уд. производительность, мас.ч.	9085	4876	7420
Проскок оксима в перегр. продукт, мас. %	0,026	0,008	0,010
Лактамное масло, ПИ	312,4	196,6	168,6
Лактам-сырец:ПИ	37,5	20,2	17,4
E290	0,56	0,22	0,22
Капролактam: ПИ	4,4	2,7	2,5
E290	0,034	0,015	0,016

В связи с этим имеются разработки, целью которых является исключение сульфата аммония из продуктов реакции. Предлагается использование вместо олеума фосфорной кислоты, или использование части сульфата на стадии синтеза оксима, или производство капролактама путем реакции между гидросульфатом нитрозония и циклогексилкарбоновой кислотой.

Согласно данным [3] исключение сульфата аммония из продуктов перегруппировки возможно при осуществлении процесса в присутствии циклоалифатической карбоновой кислоты (количество атомов С в пределах 1-20). Температура процесса в зависимости от выбранной кислоты колеблется в пределах от 20 до 150°С. Оптимальным является диапазон от 50 до 100°С.

Соотношение олеума к карбоновой кислоте составляет 0,1-10 грамм-атомов серы в составе олеума к грамм-молям карбоновой кислоты.

Процесс может быть осуществлен с применением алифатических углеводородов (гексан, циклогексан) с целью отвода избыточного тепла реакции.

2.3 Аналитический контроль производства

Аналитический контроль процесса представлен в табл. 5.

Таблица 5 – Аналитический контроль производства

Наименование стадии технологического процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля
1	2	3	4
Олеум из корпуса 926 в емкость поз. 01/0450 Ап 2-1	массовая доля свободного SO ₃	19÷24 %	по требованию
Перегруппированный продукт из емкости поз. 01/0520 Ап 2-2	кислотность	53÷62 %	по требованию
	перманганатная потребность	факультативно мг KMnO ₄ /кг	по требованию
	массовая доля оксима	Факультативно %	по требованию
Трубопровод перелива перегруппированного продукта реактора поз. 01/0480.1 в реактор поз. 01/0480.2 Ап 2-3	кислотность	58÷62 %	2 раза в смену
	перманганатная потребность	не более 2000 мг KMnO ₄ /кг	2 раза в смену
	массовая доля свободного SO ₃	1÷5 %	по требованию
Трубопровод циркуляции перегруппированного продукта в реакторе поз. 01/0480.1, 1 контур Ап 2-4	кислотность	58÷62 %	по требованию
	перманганатная потребность	не более 2000 мг KMnO ₄ /кг	по требованию
	массовая доля свободного SO ₃	1÷5 %	по требованию

Продолжение таблицы 5

Трубопровод циркуляции перегруппированного продукта в реакторе поз.01/0480.1, 2 контур Ап 2-5	кислотность	58÷62 %	по требованию
	перманганатная потребность	не более 2000 мг $\text{KMnO}_4/\text{кг}$	по требованию
	массовая доля свободного SO_3	1÷5 %	по требованию
Трубопровод перелива перегруппированного продукта из реактора поз. 01/0480.2 в реактор нейтрализации поз. 01/0550 Ап 2-6	кислотность	53÷58 %	2 раза в смену
	перманганатная потребность	не более 2600 мг $\text{KMnO}_4/\text{кг}$	2 раза в смену
	массовая доля свободного SO_3	1÷5 %	по требованию
1	2	3	4
Трубопровод циркуляции перегруппированного продукта в реакторе поз. 01/0480.2, 1 контур Ап 2-7	кислотность	53÷58 %	по требованию
	перманганатная потребность	не более 2600 мг $\text{KMnO}_4/\text{кг}$	по требованию
	массовая доля свободного SO_3	Факультативно %	по требованию
Трубопровод циркуляции перегруппированного продукта в реакторе поз. 01/0480.2, 2 контур Ап 2-8	кислотность	53÷58 %	по требованию
	перманганатная потребность	не более 2600 мг $\text{KMnO}_4/\text{кг}$	по требованию
	массовая доля свободного SO_3	Факультативно %	по требованию
Сульфат аммония из нижнего слоя разделителя поз. 01/0580 (насосом поз. 01/0610) в экстрактор поз. 02/0010 Ап 2-9	массовая доля сульфата аммония	38÷42 %	1 раз в смену
	массовая доля капролактама	не более 2,0 %	1 раз в сутки
	рН	4,5÷6,5	2 раза в смену
Лактамное масло из сборников поз. 01/0590 в экстрактор поз. 02/0060 Ап 2-10	перманганатная потребность	не более 3000 мг $\text{KMnO}_4/\text{кг}$	2 раза в смену
	рН	4,5÷7,0	2 раза в смену
	массовая доля капролактама	65÷75 %	по требованию
	массовая доля сульфата аммония	не более 1,5 %	1 раз в сутки
Аммиачная вода Ап 2-11	массовая доля аммиака	22÷28 %	по требованию
Корпус 909 Д циркуляционная вода на охлаждение пластинчатых теплообменников	Удельная электропроводность	не более 50 мкСм/см	по требованию

2.4 Возможности модернизации процесса

В качестве модернизации действующей технологии предлагаем замену существующего теплообменного оборудования на новое, улучшенной конструкции, с большей поверхностью теплообмен.

Основным тормозящим рост производительности установки фактором является малая емкостная нагрузка оборудования, т.е. их геометрические параметры. В связи с этим зачастую требуется полностью заменять аппарат на новый либо организовывать параллельную схему подключения со вторым подобным аппаратом.

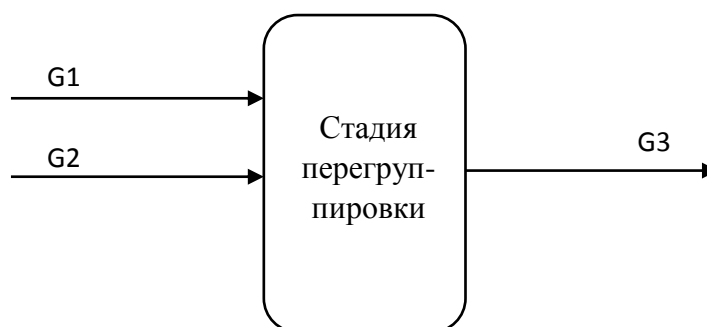
Недостатком существующего теплообменного оборудования является малая поверхность теплообмена, необеспечивающая эффективного теплообмена, а также не позволяющего обеспечить высокие нагрузки по сырью.

В данной работе предлагаем установку пластинчатых теплообменных аппаратов с развитой поверхностью теплообмена и высокими коэффициентами массопередачи.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс процесса

Схема материальных потоков процесса представлена на рис. 4. В расчете две стадии процесса перегруппировки представлены одной общей.



G1 – поток оксима; G2 – поток олеума, G3 – перегруппированный продукт

Рисунок 4 – Схема материальных потоков

Исходные данные для расчета [3]:

1. Состав циклогексаноноксима, поступающего на перегруппировку представлен в табл. 6.

Таблица 6 – Состав оксима циклогексанона на перегруппировку

Компонент	Содержание, % мас.
Циклогексаноноксим	94,9
Циклогексанон	0,1
Вода	5,0

2. Содержание серного ангидрида в олеуме составляет 23%;

3. Соотношение олеум:оксим=1,6;

4. Содержание примесей в выходящем из реактора потоке 0,5%;

5. Производительность по оксиму $G=20000$ кг/ч;

6. Количество дней работы установки в год $n=335$ дней.

Рассчитаем массовый расход потока циклогексаноноксима, поступающего на перегруппировку:

Количество компонента в исходном оксиме рассчитывается по формуле (кг/ч):

$$G_i = \frac{G_1 \cdot W_i}{100\%},$$

где W_i – содержание i -го компонента в смеси, % мас.

$$g_i = \frac{G_i}{M_i},$$

где g_i – мольный расход компонента, кмоль/ч;

M_i – молярная масса i -го компонента, кг/кмоль.

Результаты расчета компонентного состава потока G_1 представлены в табл. 7.

Таблица 7 – Состав исходного оксима

Компонент	M_i , кг/кмоль	G_i , кг/ч	g_i , кмоль/ч	W_i , % мас.
Циклогексаноноксим	113	20000,00	176,99	94,9
Циклогексанон	98	21,07	0,22	0,1
Вода	18	1053,74	58,54	5
Итого:		21074,82	556,53	100

Количество олеума, поданного в реактор:

$$G_2 = 1,6 \cdot G_1$$

$$G_2 = 1,6 \cdot 21074,82 = 33719,712 \text{ кг/ч}$$

Количество серного ангидрида в олеуме:

$$G_{SO_3} = G_2 \cdot \frac{23}{100} \%$$

$$G_{SO_3} = 33719,712 \cdot 0,23 = 7755,53 \text{ кг/ч}$$

$$g_{SO_3} = \frac{G_{SO_3}}{M_{SO_3}} = \frac{7755,53}{80} = 96,94 \text{ кмоль/ч}$$

Количество серной кислоты в олеуме:

$$G_{H_2SO_4} = G_2 - G_{SO_3}$$

$$G_{H_2SO_4} = 33719,712 - 7755,53 = 25964,182 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2SO_4} = \frac{25964,182}{98} = 264,94 \text{ кмоль/ч}$$

Общее расход сырья на процесс:

$$G_{\text{прих}} = G_1 + G_2 = 21074,82 + 33719,712 = 54794,532 \text{ кг/ч}$$

Согласно основному уравнению материального баланса:

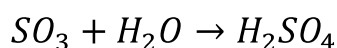
$$G_{\text{прих}} = G_3$$

Найдем количество примесей в образованном продукте перегруппировки:

$$G_{\text{примеси}} = G_3 \cdot \frac{0,5}{100}$$

$$G_{\text{примеси}} = 54794,532 \cdot 0,005 = 273,972 \text{ кг/ч}$$

В процессе перегруппировки содержащийся в олеуме серный ангидрид вступает в реакцию водой, входящей в состав циклогексаноноксима, согласно реакции:



Найдем количество серного ангидрида, вступившего в реакцию:

$$G_{SO_3}^{\text{вступ}} = \frac{G_{H_2O} \cdot M_{SO_3}}{M_{H_2O}}$$

$$G_{SO_3}^{\text{вступ}} = \frac{1053,74 \cdot 80}{18} = 4683,28 \text{ кг/ч}$$

$$g_{SO_3}^{\text{вступ}} = \frac{4683,28}{80} = 58,541 \text{ кмоль/ч}$$

Количество оставшегося серного ангидрида:

$$G_{SO_3}^{\text{ост}} = G_{SO_3} - G_{SO_3}^{\text{вступ}}$$

$$G_{SO_3}^{\text{ост}} = 7755,53 - 4683,28 = 3072,25 \text{ кг/ч}$$

$$g_{SO_3}^{\text{ост}} = \frac{3072,25}{80} = 38,40 \text{ кмоль/ч}$$

Количество серной кислоты, образовавшейся в результате гидратации ангидрида:

$$G_{H_2SO_4}^{\text{образ}} = \frac{G_{H_2O} \cdot M_{H_2SO_4}}{M_{H_2O}}$$

$$G_{H_2SO_4}^{\text{образ}} = \frac{1053,74 \cdot 98}{18} = 5737,03 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2SO_4}^{\text{образ}} = g_{SO_3}^{\text{вступ}} = 58,541 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество серной кислоты, покидающей стадию перегруппировки:

$$G_{H_2SO_4}^{\text{вых}} = G_{H_2SO_4} + G_{H_2SO_4}^{\text{образ}}$$

$$G_{H_2SO_4}^{\text{вых}} = 25964,182 + 5737,03 = 31701,21 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2SO_4}^{\text{вых}} = \frac{31701,212}{98} = 323,48 \text{ кмоль/ч}$$

Количество образовавшегося в процессе капролактама находим по уравнению:

$$G_{\text{лакта́м}} = G_3 - G_{H_2SO_4}^{\text{ВЫХ}} - G_{SO_3}^{\text{ОСТ}} - G_{\text{примеси}}$$

$$G_{\text{лакта́м}} = 54794,532 - 31701,21 - 3072,25 - 273,972 = 19747,1 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{лакта́м}} = \frac{19747,1}{113} = 174,75 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в табл. 8.

Таблица 8 – Материальный баланс процесса

Компонент	Приход			Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%	кг/ч	кмоль/ч	%
Циклогексаноноксим	20000	176,99115	36,5			
Циклогексанон	21,07	0,215	0,04			
Вода	1053,74	58,54	1,92			
Серная кислота	25964,182	264,94	47,38	31701,21	323,48	57,85
Серный ангидрид	7755,53	96,94	14,15	3072,25	38,40	5,61
Капролакта́м				19747,1	174,75	36,04
Примеси				273,972		0,5
ИТОГО:	54794,532	597,63	100	54794,532	536,63	100

3.2 Энергетический баланс процесса

Исходные данные к расчету [3]:

1. Исходная температура сырья процесса 80°C;
2. Температура реакционной массы на выходе составляет 100°C.

Основное уравнение энергетического баланса процесса перегруппировки:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}},$$

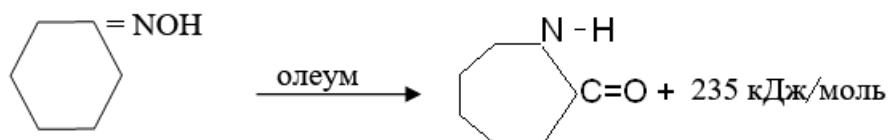
где $Q_{\text{вх}}$ – входящий тепловой поток;

$Q_{\text{вых}}$ – тепловой поток, покидающий зону реакции.

Поступающее на стадию перегруппировки тепло рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{исх}},$$

где $Q_{\text{р}}$ – тепловой эффект реакции, кДж/ч:



$Q_{\text{исх}}$ – физическое тепло исходных компонентов реакционной смеси, кДж/ч.

Тепло, расходуемое в процессе, рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{прод}} + Q_{\text{потерь}} + Q_{\text{отв}},$$

где $Q_{\text{прод}}$ – физическое тепло компонентов реакционной смеси, покидающих процесс, кДж/ч;

$Q_{\text{потерь}}$ – потери тепла в окружающую среду, кДж/ч;

$Q_{\text{отв}}$ – избыточное тепло процесса, снимаемое теплоносителем, кДж/ч.

Количество теплоты, выделяющееся в результате реакции перегруппировки, найдем по формуле:

$$Q_p = q \cdot g_{\text{лактам}},$$

где q – тепловой эффект химической реакции, кДж/кмоль.

$$Q_p = 235000 \cdot 174,75 = 41066250 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло исходных компонентов и продуктов перегруппировки находится по формулам:

$$Q_i = g_i \cdot c_i \cdot t_i,$$

где c_i – удельная мольная теплоемкость i -го компонента, кДж/кмоль·К;

t_i – температура i -го компонента, К.

или

$$Q_i = G_i \cdot C_i \cdot t_i,$$

C_i – массовая теплоемкость i -го компонента, кДж/кг·К.

Средняя теплоемкость олеума с содержанием $\text{SO}_3=23\%$ равна [6]:

$$C_{\text{олеум}} = 1,43 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

При содержании $\text{SO}_3=10\%$:

$$C_{\text{олеум}} = 1,42 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Теплоемкость воды равна [7]:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^{80} = 4,204 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Средняя теплоемкость циклогексаноноксида [8]:

$$C_{\text{оксим}} = 137,02 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Теплоемкость циклогексанона [1]:

$$C_{\text{анон}}^{80} = 2,370 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Теплоемкость ϵ -капролактама [1]:

$$C_{\text{лактама}}^{100} = 3,500 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Расчет физического тепло компонентов реакционной смеси представлен в табл. 9.

Таблица 9 – Физическое тепло компонентов реакционной массы

Компонент	Количество, кг/ч (*кмоль/ч)		Теплоемкость, кДж/кг·К (*кДж/кмоль·К)		Q _{исх} , кДж/ч	Q _{прод} , кДж/ч
	Приход	Расход	при T=353К	при T=373 К		
Оксим	417,82*		137,02		4579975,712	
Циклогексанон	21,07		2,370		3994,872	
Вода	1053,74		4,204		354393,8368	
Олеум	33719,712	34773,46	1,43	1,42	3857535,053	4937831,32
Капролактама		19747,1		3,500		6911485
Итого:					8795899,474	11849316,3

Приход тепла:

$$Q_{\text{вх}} = 41066250 + 8795899,474 = 49862149,474 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла примем равными 3%

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot Q_{\text{вх}}$$

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot 49862149,474 = 1495864,48 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, которое необходимо отводить из зоны реакции для поддержания требуемого температурного режима процесса:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{вх}} - Q_{\text{прод}} - Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{отв}} = 49862149,474 - 11849316,3 - 1495864,48 = 36516968,694 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоносителя (холодной воды), необходимое для снятия избыточного тепла процесса:

$$G_{H_2O} = \frac{Q_{\text{отв}}}{C_{H_2O}(T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}})},$$

где $T_{\text{кон}}$, $T_{\text{нач}}$ – конечная и начальная температура воды, К;

C_{H_2O} – средняя теплоемкость воды для выбранного интервала температур, кДж/кг·К.

$$G_{H_2O} = \frac{36516968,694}{4,20 \cdot (343 - 293)} = 173890,327 \text{ кг/ч}$$

Энергетический баланс процесса представлен в табл. 10

Таблица 10 – Энергетический баланс реактора

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло экзотермической реакции, Q_p	41066250	82,36	Физическое тепло продуктов, $Q_{\text{прод}}$	11849316,3	23,76
Физическое тепло компонентов сырья, $Q_{\text{исх}}$	8795899,474	17,64	Теплопотери, $Q_{\text{потерь}}$	1495864,48	3,00
			Отводимое теплоносителем тепло, $Q_{\text{отв}}$	36516968,694	73,24

Итого:	49862149,474	100		49862149,474	100
--------	--------------	-----	--	--------------	-----

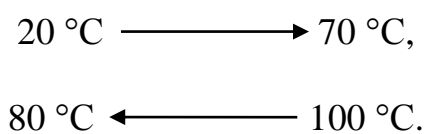
3.3 Расчет и выбор теплообменника

Расчет теплообменника сводится к определению необходимой поверхности, обеспечивающей заданный температурный перепад.

Исходные данные:

- начальная температура холодного теплоносителя (вода) $t_{x1} = 20^\circ\text{C}$;
- конечная температура холодного теплоносителя (сжиженный пропан) $t_{x2} = 70^\circ\text{C}$;
- начальная температура горячего теплоносителя $t_{r1} = 100^\circ\text{C}$
- конечная температура горячего теплоносителя $t_{r2} = 80^\circ\text{C}$

Схема теплообмена:



Поверхность нагрева:

$$F = \frac{Q_{\text{отв}}}{K \cdot \Delta t}$$

где Δt_{cp} - средний температурный напор, $^\circ\text{C}$;

K - коэффициент теплоотдачи.

Коэффициент теплопередачи K ориентировочно равен $800 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}) = 2880 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{ч})$ [2].

По схеме теплообмена:

$$\Delta t_{\text{м}} = 100 - 70 = 30^\circ\text{C},$$

$$\Delta t_{\text{г}} = 80 - 20 = 60^\circ\text{C}.$$

Средняя разность температур:

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{60 - 30}{2,3 \cdot \lg \frac{60}{30}} = 43,3^{\circ}\text{C}$$

Тогда, поверхность теплообмена:

$$F = \frac{36516968,694}{43,3 \cdot 2880} = 292 \text{ м}^2$$

Выбираем пластинчатый теплообменник исполнения 2 согласно ГОСТ 15518-83.

Основные размеры выбранного аппарата [4]:

1. Поверхность теплообмена составляет 300 м²;
2. Поверхность обмена пластины 1,3 м²;
3. Число пластин 232;
4. Габаритные размеры L × В × Н = 3240 × 1150 × 300 мм;
5. Коэффициент теплоэнергетической эффективности 3082 град⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрены физико-химические основы процесса перегруппировки Беквана, влияние параметров процесса на ее механизм и кинетику.

2. Изучена существующая технология изомеризации оксима циклогексанона в производстве капролактама ПАО «КуйбышевАзот». Предложен способ модернизации процесса.

3. В качестве способа модернизации предложена замена существующих теплообменных аппаратов, т.к. они не справляются с заданной тепловой нагрузкой и не обеспечивают температурный режим.

4. Произведены расчеты материального и теплового баланса процесса на проектируемую мощность по циклогексаноноксиму. Рассчитана тепловая нагрузка на теплообменный аппарат.

5. Выполнен расчет теплообменника, в результате которого был выбран пластинчатый теплообменник с поверхностью теплообмена 300 м^2 .

Предложенный в работе теплообменный аппарат обеспечит требуемую температуру реакционной смеси и позволит увеличить производительность стадии перегруппировки Бексана в среднем на 20%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.С. Бадриан, Ф.Г. Кокоулин, В.И. Овчинников и др. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. М., «Химия», 1977.
2. Е.И. Бунеева, С.В. Пучков. Получение капролактама. Стадии оксимирования и перегруппировки/Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе. Кемерово, 2014.
3. Постоянный технологический регламент ТР-24 получения капролактама цеха лактама № 24 производства капролактама/ ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти, 2010.
4. Инструкция аппаратчика синтеза 6 разряда цеха лактама №37 производства капролактама/ ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти, 2014.
5. Патент РФ 2035453. Способ получения капролактама бекмановской перегруппировкой циклогексаноноксима. Линев В.А., Герасименко В.И., Худошин В.В. и др./ Акционерное общество "Куйбышевазот". Опубл. 20.05.1995
6. Мельник Б.Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. Графики и номограммы. Изд. 2-е, переработ. и доп. М., «Химия», 1975. – 544 стр.
7. Электронный ресурс:
http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obs_hchie_svedeniya/6074
8. Козырко А.А. Термодинамические свойства продуктов промышленного синтеза карбамида, капролактама, диметилтерефталата и родственных соединений/ Диссертация на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Минск, 1997.

9. Lidia De Luca, Giampaolo Giacomelli, Andrea Porcheddu. Beckmann Rearrangement of Oximes under Very Mild Conditions. *J. Org. Chem.* 2002,
10. Smalley, R. K. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Eds.; Pergamon: Oxford, UK, 1984; Vol.7, p 491.
11. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Из-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
12. Общая органическая химия, т.3, азотосодержащие соединения. Пер. с англ. А.Я. Черняк. Под редакцией Н.К. Кочеткова и А.В. Бакиновского. М.: Химия, 1982.
13. Паспорт безопасности: Капролактамы.
14. ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая. Технические условия.
15. Паспорт безопасности: Олеум.
16. Физические свойства наиболее известных химических веществ. Справочное пособие /РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 2003.
17. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
18. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
19. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
20. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.

21. Патент РФ 2005536. Реактор для получения капролактама перегруппировкой бекмана из циклогексаноноксима. Линев В.А., Громогласова В.Н., Смолянский Б.С. и др./ Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза. Оpubл. 15.01.1994.

22. Патент РФ 2035453. Способ получения капролактама бекмановской перегруппировкой циклогексаноноксима. Линев В.А., Герасименко В.И., Худошин В.В. и др./ Акционерное общество "Куйбышевазот". Оpubл. 20.05.1995

23. Патент РФ №2125556. Способ получения капролактама. Пьетро Делогу, Иво Донати/Индустриэ Кемике Каффаро, Оpubл. 27.01.1999.

24. ГОСТ15518-83. Аппараты теплообменные пластинчатые. Типы, основные параметры и размеры. Технические требования. – М.: изд-во стандартов, 1983.