

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 стадии разложения гидроперекиси циклогексила в
системе окисления циклогексана»

Студент

А.Д. Княгинин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий

кафедрой д-р хим. наук профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« » 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 44 с., 2 рисунка, 16 таблиц, использовано 30 источников, 37 л. графического материала.

ГИДРОПЕРЕКИСЬ ЦИКЛОГЕКСИЛА, ЦГГП, РАЗЛОЖЕНИЕ, ПРОИЗВОДСТВО КАПРОЛАКТАМА, ХРОМОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Цель работы: модернизация процесса разложения гидроперекиси циклогексила, реализованного на производственной площадке ПАО «КуйбышевАзот».

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса разложения, реактор, таблицу материального и теплового балансов, химизм процесса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса разложения гидроперекиси, химизм, механизм и катализаторы процесса.

В технологической части проведен анализ существующей технологии разложения ЦГГП. Представлена возможность модернизации.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для существующей установки и материального баланса для проектируемого процесса.

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

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
1.1 Физико-химические основы процесса	7
1.1.1 Химизм процесса	8
1.1.2 Катализаторы и кинетика процесса	10
1.2 Влияние основных технологических параметров	12
1.3 Характеристика сырья и продуктов процесса	14
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	15
2.1 Описание технологической схемы процесса	18
2.2 Аналитический контроль процесса	20
2.3 Возможности модернизации процесса	22
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	27
3.1 Материальный баланс существующей установки	27
3.2 Энергетический баланс существующей установки	34
3.3 Материальный баланс модернизируемой установки	37
Заключение	40
Список используемых источников	41

ВВЕДЕНИЕ

Производство капролактама в России является экспорто-ориентированным: поставки на внешний рынок составляют порядка 60% от общего объема производства.

Отечественная технология капролактама базируется, в основном (около 83%), на схеме, включающей стадию окисления циклогексана с последующим выделением циклогексанона и циклогексанола, стадию оксимирования циклогексанона и стадию его перегруппировки в капролактамы. Многообразие химических превращений и низкая селективность процесса окисления (70-85%) приводят к образованию большого количества побочных кислородсодержащих примесей, которые, попадая в конечный продукт, отрицательно влияют на качество полиамида.

Из-за постоянного возрастания требований, предъявляемых к качеству капролактама, очистке сырья и промежуточных продуктов уделяется огромное внимание.

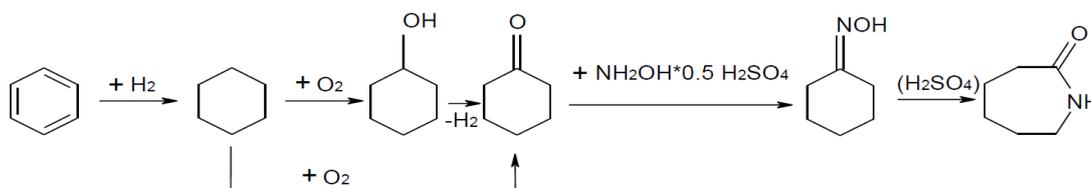
Одним из побочных продуктов окисления циклогексана является гидроперекись циклогексила, которая в свою очередь способна образовывать соединения (эфир, кислоты и т.д), значительно ухудшающие качество целевого продукта.

Целью курсовой работы является модернизация процесса разложения гидроперекиси циклогексила, реализованного на производственной площадке ПАО «КуйбышевАзот».

Задачами работы являются: 1) изучить физико-химических основ процесса; 2) рассмотреть технологической схемы процесса; 3) рассмотреть возможности модернизации стадии разложения гидроперекиси циклогексила; 4) оценить и подтвердить эффективность модернизации расчетами.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основными промышленными методами получения капролактама являются два близких по эффективности способа – через бензол и через фенол [1]. В настоящее время около 83% капролактама производится через окисление циклогексана, 16% – из фенола, остальное из толуола и переработанных полимеров [2].



Недостатком окислительной схемы является низкая селективность: окисление протекает по сложному радикально-цепному механизму, в результате чего реакционная масса (оксидат) содержит большое количество побочных продуктов (рисунок 1).

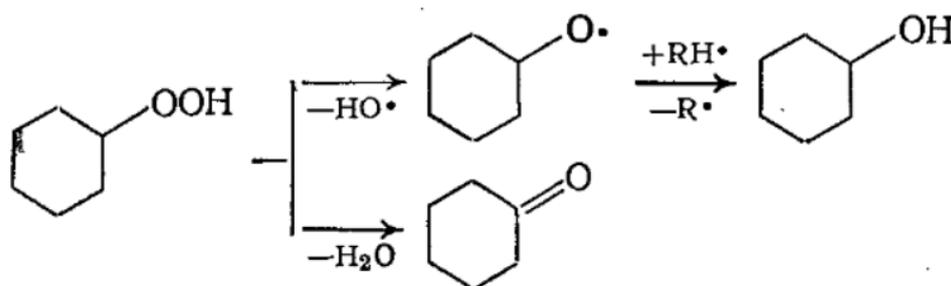
Установлено, что основными примесями, содержащимися в циклогексаноне, являются гидроперекиси, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты.

Главным первичным продуктом окисления циклогексана является гидроперекись циклогексила, которая берет на себя роль разветвляющего агента и соответственно является причиной образования значительного количества побочных продуктов.

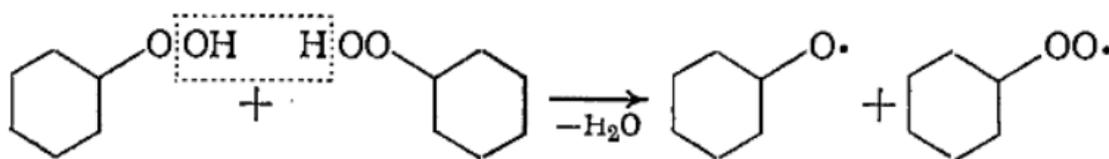
1.1 Физико-химические основы процесса

Первичным продуктом окисления циклогексана – гидроперекись циклогексила играет значительную роль в вырожденном разветвлении цепи и является промежуточным продуктом на пути к образованию спиртов, кетонов, кислот, эфиров. Энергия диссоциации связи O-O у гидроперекиси циклогексила, вычисленная на основании термодимических данных, составляет 163-175 кДж/моль.

Гидроперекись циклогексила в зависимости от условий может разлагаться как по мономолекулярному механизму (при незначительных концентрациях):



так и по бимолекулярной реакции (при повышенных концентрациях), причем в последнем случае происходит ослабление связей O-O и O-H за счет образования водородных связей:



Возможно взаимодействие гидроперекиси циклогексила с молекулой углеводорода и радикалами:

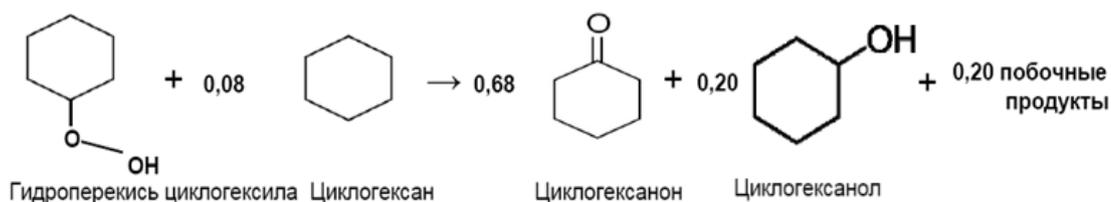


Последняя реакция свидетельствует об ускоряющем действии кетонов на распад гидроперекиси циклогексила на радикалы.

Экспериментально установлено, что при каталитическом разложении гидроперекиси циклогексила можно получить спирт и кетон с выходами, близкими к количественному. Превращение гидроперекиси циклогексила может проходить также с одновременным образованием адипиновой и других моно- и дикарбоновых кислот и прочих соединений [3].

1.1.1 Химизм процесса

В присутствии щелочи кислоты, образованные при окислении, будут нейтрализоваться, а также двуокись углерода, присутствующая в циклогексане, прореагирует с образованием углекислого натрия. Общая реакция является приблизительно следующей:

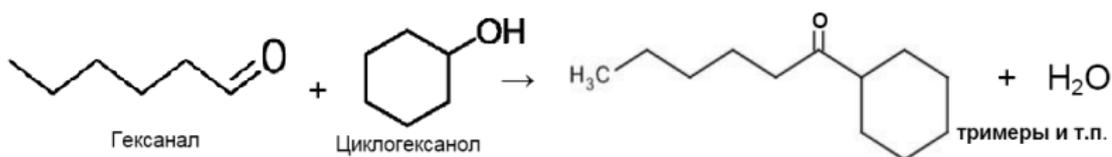


Кроме того, некоторые побочные продукты выделяют окись углерода, которая в свою очередь снова образует углекислый натрий. Однако, этот карбонат не пропадает полностью, так как он принимается за 1 мэкв на моль

в щелочности. Основная проблема с этим карбонатом заключается в его плохой растворимости в сильнощелочном водном растворе с вероятностью кристаллизации и отложения углекислого натрия.

Отдельно от этой реакции и параллельно ей есть другая реакция: образование капроновых альдегидов из перекисей. Стехиометрия этой реакции достаточно сложная и полностью не изучена. Однако несомненно то, что более высокая щелочность уменьшает образование альдегидов, возможно вследствие повышенного образования тяжелых соединений (альдольная конденсация), а более высокое содержание воды способствуют образованию альдегидов. Необходим контроль и за щелочностью, и за содержанием воды в целях обеспечения экономически оптимального режима работы. Несмотря на то, что небольшая концентрация альдегидов присутствует всегда, альдегиды нежелательны по двум причинам: так как они образуются из циклогексана и их разложение также удаляет, как минимум, еще одну молекулу ценной органики.

Извлечь альдегиды с установки можно только химическим путем согласно реакции:



Последнее соединение - димерное соединение анола и альдегида. Невозможно разделить альдегид и циклогексанон дистилляцией, так как температуры кипения двух соединений слишком близки. Кроме того, чтобы полностью избавиться от альдегидов, требуется чрезвычайно высокая щелочность, которая также является недостатком вследствие стоимости неиспользованного едкого натра. Поэтому надо восстановить равновесие.

1.1.2 Катализаторы и кинетика процесса

В качестве катализатора разложения гидроперекиси могут быть использованы соединения на основе хрома, кобальта, марганца, железа, ванадия, меди.

В патенте [4] приводится описание катализатора разложения, представляющего собой порфириновый или фталоцианиновый комплекс металла (одного из приведенных выше), ковалентно связанного с носителем – двуокисью кремния или полистиролом.

Широкое распространение получили гетерогенные катализаторы на основе кобальта и хрома. Разложение циклогексилгидропероксида в присутствии хрома и/или кобальта при температурах в интервале между 66° и 96°С.

Применение гетерогенного кобальтового катализатора для разложения ЦГГП требует специального оборудования, а катализатор подвергается загрязнению, вызванному присутствующими в способе примесями. Применение специальных производных фосфоновых кислот предпринимается для того, чтобы облегчить разложение ЦГГП, однако, это усложняет способ и способствует дополнительному образованию побочных продуктов. Разложение ЦГГП в присутствии хромовых и кобальтовых катализаторов при температурах ниже 96°С приводит к высокому времени выдержки, необходимому для завершения реакции разложения. Высокое время выдержки способствует повышению фиксированных затрат на производственное оборудование. [5]

В предлагаемой технологии в качестве катализатора процесса используется раствор сульфата кобальта.

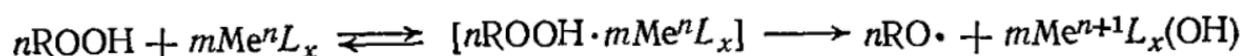
Основные характеристики катализатора процесса представлены в табл.

1. [6]

Таблица 1 - Кобальт (II) сернокислый 7-водный

Показатель	Норма
Массовая доля 7-водного серно-кислого кобальта (II), %	99.5-102.0
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, % не более	0,003
Массовая доля азота, % не более	0,05
Массовая доля хлоридов, % не более	0,001
Массовая доля железа, % не более	0,001
Массовая доля суммы калия и натрия, % не более	0,015
Массовая доля кальция, % не более	0,005
Массовая доля никеля, % не более	0,005
Массовая доля цинка, % не более	0,002
Массовая доля магния, % не более	0,001
Массовая доля меди, % не более	0,001
pH раствора с массовой долей 5%	3-5

Взаимодействие гидроперекиси циклогексила с металлом переменной валентности может ускорять окисление (если образуются свободные радикалы) или тормозить его (если образуются молекулярные продукты):



Число молекул гидроперекиси циклогексила и катализатора, входящего в состав активного комплекса, должно соответствовать величинам n и m .

Скорость реакции разложения определяется формулой:

$$w_{ROOH} = \frac{K_k \cdot ROOH^n \cdot [Me^{n+1}L_x]^m}{1 + K \cdot [ROOH]^n}$$

где K – константа равновесия образования комплекса;

K_k – константа скорости распада комплекса. [7,8,9]

1.2 Влияние основных технологических параметров

Разложение гидроперекиси циклогексила происходит в водной фазе. Это значит, что первый шаг в разложении — это экстракция гидроперекиси из органического слоя в неорганический. Следовательно, коэффициент перемешивания очень важен и для того, чтобы обеспечить режим идеального смешения (для неорганической и органической фаз), а также для того, чтобы эффективно обеспечить диффузионный граничный слой взвешенных капель водной фазы. Кроме того, относительно высокий коэффициент перемешивания обеспечивает присутствие достаточно мелких капель щелочи, которые приводят к увеличению площади межфазной поверхности для массообмена. Подобным образом продукты реакции разложения должны повторно извлекаться в органический слой, что также облегчается хорошим перемешиванием. В этой водной, щелочной среде гидроперекись циклогексила будет селективно разлагаться на циклогексанон и циклогексанол. Для обеспечения полного и быстрого разложения необходимо иметь достаточно высокую щелочность. На основании опыта работы на установках щелочность должна быть $> 0,75$ мэкв/г и $< 1,5$ мэкв/г.

Незначительное количество гидроперекиси циклогексила разлагается на альдегиды (гексаналь). Нейтрализация кислотных побочных продуктов реакции разложения также происходит в реакторах разложения. Слишком низкая щелочность приводит к неполной реакции: в то время, как слишком высокая щелочность приводит к образованию избыточного побочного продукта вследствие образования димерных соединений циклогексанола и циклогексанона и приводит к чрезмерному потреблению едкого натра. Щелочность примерно 1 мэкв/моль является оптимальной.

Вследствие того, что реакции происходящие в реакторах разложения идут с выделением тепла, температура в системе повышается от $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ на подаче до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ на сбросе в сепараторы. Установка спроектирована для температуры примерно $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ в R 5420 до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ в R 5421. Эксплуатация при

других температурах возможна, но только в очень ограниченных пределах. В случае падения температуры реакция разложения гидроперекиси циклогексила будет неполной. Этому можно противостоять либо увеличением водной фазы, либо щелочностью, однако:

Повышенные температуры могут привести к нежелательному эффекту, так как скорость реакции с образованием побочных продуктов увеличивается быстрее, чем скорость реакции разложения гидроперекиси.

Под влиянием повышенной температуры, щелочности и времени контакта большинство эфиров, образованных в реакторах окисления также подвергаются гидролизу в реакторах разложения. Продукты из системы разложения переходят в сепаратор едких стоков для отделения едких стоков перед дистилляцией циклогексана.

Присутствие кобальтсодержащего катализатора является важным только в отношении скорости разложения. Требуется относительно небольшое количество кобальта (около 1-5 ppm на основе водной фазы).

Увеличивать концентрацию кобальта выше указанной неэффективно, так как реакция разложения сама по себе является достаточно быстрой. Меньшие концентрации кобальта приведут к замедленным реакциям разложения. [10]

1.3 Характеристика сырья и продуктов процесса

Исходным сырьем процесса разложения гидроперекиси циклогексила является смесь продуктов окисления циклогексана, которая содержит в своем составе помимо целевых продуктов окисления – циклогексанона и циклогексанола, еще и ряд побочных (гидроперекиси, эфиры, моно- и дикарбоновые кислоты и т.д. Продукты окисления представляют собой бесцветную жидкость, плотностью 0,790-0,795 г/см³.

Целевым продуктом процесса является фракция, не содержащая в своем составе гидроперекись циклогексила. В процессе разложения также повышается содержание целевых компонентов – анола и анона в смеси. [10]

Вспомогательным сырьем процесса является раствор едкого натра, требования к которому представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Физико-химические показатели едкого натра [11]

Показатель	Норма
1 Внешний вид	Чешуированная масса белого цвета
2 Массовая доля гидроксида натрия, % не менее	98,5
3 Массовая доля карбоната натрия, % не более	0,8
4 Массовая доля хлорида натрия, % не более	0,05
5 Массовая доля железа и алюминия, % не более	0,02
6 Массовая доля сульфата натрия, % не более	0,03
7 Массовая доля хлората натрия, % не более	0,01

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Разложение органических гидроперекисей и, в частности, гидроперекиси циклогексила (ГПЦГ) может быть прежде всего осуществлено с помощью гомогенного катализа, т.е. в присутствии катализатора, растворенного в реакционной среде. Так, в патенте FR-A-1580206 описывается жидкофазное окисление циклоалкана с последующим нагреванием полученного таким образом раствора гидроперекиси циклоалкила в циклоалкане в присутствии растворимого производного хрома в качестве катализатора. Аналогичным образом в статьях в *Journal of the American Chemical Society* (1985), 107, стр. 3534-3540 или *Journal of Molecular Catalysis* (1988), 48, стр. 129-148 описано использование органических солей, таких как октаноат кобальта, или комплексов, растворенных в жидкой органической фазе, в которой протекает реакция, или в водной фазе, находящейся в контакте с этой органической фазой.

Названное разложение гидроперекиси циклогексила может быть также осуществлено путем нейтрализации присутствующих в среде кислот гидроксидом щелочного металла в присутствии солей металлов, таких, которые описаны в патентах US 4720592 и 4238415. Однако выход образующейся смеси циклогексанол/циклогексанон не слишком высок, и при этом образуются также многочисленные побочные продукты.

В патенте US 3925316 описывается способ разложения гидроперекиси циклогексила в присутствии гомогенных катализаторов, состоящих из растворимых соединений ванадия, рутения или молибдена. Другие каталитические системы на основе пары различных металлов, находящихся в форме растворимых соединений, описаны, например, в патентах US 3401193, 3987100 и 4551553.

Разложение гидроперекисей в присутствии гомогенного катализатора представляет определенный ряд трудностей. Так, используются

значительные количества катализатора, которые под конец оказываются либо в полученном продукте, либо в стоках. Регенерировать этот катализатор непросто, в связи с чем возникает необходимость добавления свежего катализатора. Кроме того, присутствие в стоках металлов, в основном тяжелых металлов, не очень благоприятно для окружающей среды, и необходимо, насколько это возможно, его избегать.

В попытке устранить названные трудности предлагалось проводить разложение гидроперекисей с использованием гетерогенного катализа, т.е. в присутствии катализатора, нерастворимого в реакционной среде.

В частности, в патенте US 4173587 описывается использование для разложения гидроперекиси кумола нерастворимого соединения рения.

В патенте EP-A-0492807 описывается также получение фенола и ацетона из гидроперекиси куминила в присутствии цеолитного катализатора типа морденита или фауясита, выбираемого из цеолитов Y, термически стабилизированных дезалюминированных цеолитов Y, цеолитов Y, подвергнутых обмену редкими металлами, в частности солями лантана, или переходными металлами, в частности солями кобальта или никеля, и цеолитов Y, обработанных фторидами.

В этих случаях металлы также не достаточно прочно закреплены на носителе, и при использовании катализаторов имеет место их частичное растворение в реакционной среде.

В патенте US 4543427 описывается приготовление смеси циклогексанол/циклогексанон, состоящее в действии на гидроперекись циклогексила катализатором на носителе, содержащим от 2 до 30% (в пересчете на элемент) оксида кобальта, нанесенного на цеолитный носитель или абсорбированного этим носителем. Этот катализатор не является устойчивым, и в реакционной среде растворяется значительное количество

соединения металла. В результате этого возникают те же проблемы, которые назывались в отношении гомогенного катализа.

Еще раньше в патенте US 2851496 описывалось использование в качестве катализаторов разложения гидроперекиси циклогексила металлов группы VIII, таких как кобальт, нанесенный на окись алюминия, кремнезем, уголь или кизельгур. Однако у этого катализатора уменьшенный срок службы.

В патенте EP 659726 описывается способ получения смеси спирт/кетон разложением алкилгидроперекиси в присутствии иммобилизованного на носителе металла в присутствии водной фазы и основного соединения. Носителем является оксид металла, такой как TiO_2 или ZrO_2 , на который нанесено соединение марганца, железа, кобальта, никеля или меди.

В патенте US 5298665 описывается также использование катализатора, состоящего из соединения металла, нанесенного или фиксированного на носителе. В качестве соединений металлов названы соединения следующих металлов: кобальт, хром, ванадий, молибден, рутений, титан, марганец и железо. В качестве носителя служит оксид металла, выбранный из кремнезема, окиси алюминия, оксида титана. Этот носитель имеет на своей поверхности группы ароматических или алифатических аминов. Этот катализатор используют для превращения алкилгидроперекиси в смесь спирта с кетоном.

Вышеописанные катализаторы имеют ограниченный срок службы, поскольку в большинстве случаев металл частично растворим в среде, в силу того, что катализ осуществляется главным образом растворенной фракцией. Количество каталитически активного металла катализатора на носителе уменьшается, а в полученной смеси кетоны/спирты оказываются нежелательные примеси в виде растворенной фракции металла.

В патентной заявке WO-A-94/08932 предлагается преодолеть названные выше недостатки гетерогенных катализаторов путем проведения разложения органических гидроперекисей в присутствии молекулярного сита, содержащего оксиды алюминия и/или кремния, и/или фосфора и металлический катализатор, инкорпорированный в кристаллическую матрицу молекулярного сита. Есть основания полагать, что активный металл этих гетерогенных катализаторов практически не вымывается. Однако, если проблема вымывания катализатора в реакционную среду кажется таким образом решенной, из самой патентной заявки следует, что катализатор быстро дезактивируется, откуда возникает необходимость реактивации катализатора путем его отделения и прокаливания. В рамках промышленного применения такого способа необходимость частого отделения катализатора от реакционной среды с целью его реактивации является крайне нежелательной.

2.1 Описание технологической схемы процесса

Процесс разложения гидроперекиси циклогексила, образованной в процессе окисления циклогексана, осуществляется в реакционных аппаратах поз. R 5420, R-5421, представляющих собой систему разложения.

Процесс разложения протекает за счет взаимодействия жидкой фазы, поступающей со стадии окисления, с водным раствором щелочи, содержащим в своем составе кобальтовую соль, которая выполняет роль катализатора процесса. Процесс разложения сопровождается тщательным перемешиванием реакционной массы с помощью перемешивающего устройства, которым снабжен каждый из двух реакторов.

Органический слой со стадии нейтрализации через сепаратор поз. S 5405, посредством насоса поз. P 5421A/B подается в первый реактор разложения поз. R 5420.

В линию органического слоя из сепаратора поз. S 5405 на всас насоса поз. P 5421A/B подаются растворы сульфата кобальта и водно-щелочной слой из колонны экстракции поз. C 5602, тем самым обеспечивая дополнительное перемешивание органического и водных слоев.

В качестве катализатора процесса разложения гидроперекиси циклогексила используется раствор сульфата кобальта CoSO_4 . Приготовление катализатора производится в сборнике поз. V 5405 объемом $1,2 \text{ м}^3$, снабженный механической мешалкой поз. AGV 5405 для более полного перемешивания раствора. Для растворения катализатора CoSO_4 используется конденсат, подаваемый насосом P-5812A/B из сборника V-5804. Загрузка порции твердого CoSO_4 в кол-ве $80 \div 100 \text{ кг}$, в зависимости от концентрации кобальта в растворе, производится "вручную" через лючок емкости. Запас катализатора в сборнике поз. V 5405 обеспечивает работу стадии окисления в течение одной рабочей недели. Контроль по уровню раствора в сборнике поз. V 5405 ведется по прибору поз. LT-5478.

Подача раствора CoSO_4 в реактор поз. R 5420 осуществляется дозировочным насосом поз. P 5406A/B, с возможностью регулирования расхода

Разложение гидроперекиси циклогексила производится в реакторах поз. R 5420 и R 5421.

Под влиянием увеличенной температуры, щелочности среды и времени пребывания оксидата в реакторах поз. R 5420 и R 5421 происходит нейтрализация кислот, образовавшихся в ходе реакции окисления, и разложение большинства сложных эфиров.

Для обеспечения данной температуры, давление в реакторах разложения поддерживается $0,6 \dots 0,8 \text{ МПа}$ посредством регулировки насосов поз. P 5421A/B.

В виду больших габаритных размеров реакторов разложения, в верхней части аппаратов в процессе смешивания возможно образование разделения фаз, с последующим скоплением водного слоя в нижней части оборудования. Увеличение объема водной фазы потребует увеличения энергии смешивания, а также будет негативно влиять на химическую реакцию, управляемость, стабильность процесса и разделение в сепараторах поз. S 5601, S 5602, S 5608.

Для сохранения эффективности процесса смешивания в реакторах схемой предусмотрен вывод водной фазы, скапливающейся в нижней части оборудования, через перемычку от дренажного штуцера в линию выхода органического слоя из реакторов поз. R 5420 и R 5421.

Для поддержания определенной концентрации раствора NaOH (3,5÷4,5 %) в реактор поз. R 5420 подается водно-щелочной слой (ВЩС), поступающий из сепаратора едких стоков поз. S 5601.

Также, водно-щелочной слой подается в реактор разложения поз. R 5420 через регулирующийся клапан поз. LCV-5652, который установлен на линии нагнетания насоса поз. P 5603A/B, по датчику поз. LT-5652, который контролирует уровень в кубе колонны поз. C 5602. Для достижения требуемой концентрации щелочи в водной фазе продуктов реакторов разложения, предусмотрена подача свежей NaOH в линию всаса насоса поз. P 5603A/B. Расход этого потока контролируется прибором поз. FIT-5653.

Из реактора поз. R 5420 органический слой самотеком поступает в реактор поз. R 5421, откуда органический слой подается на стадию разделения в сепаратор поз. S 5601. [1]

2.2 Аналитический контроль процесса

Аналитический контроль процесса разложения гидроперекиси циклогексила представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Аналитический контроль

1 Органический слой в реакторе разложения R-5420 AE-5461	Массовая доля влаги	%	13-17
2 Органический слой в реакторе разложения R-5421 AE-5462	Массовая доля: 1) циклогексанон 2) циклогексанол 3) гидроперекись 4) кислота 5) эфиры 6) легкие 7) тяжелые 8) NaOH 9) CoSO ₄	%	1) 1,5...2,0 2) 1,0...1,5 3) н/б 0,05 4) н/б 0,01 5) н/б 0,01 6) н/б 0,1 7) н/б 0,15 8) 0,6...1,2 9) 0,0002...0,0015
3 Трубопровод водно-щелочного слоя из S-5405 AE-5471	Массовая доля: 1) циклогексан 2) циклогексанон + циклогексанол 3) NaOH	%	1) н/б 0,05 2) н/б 0,05 3) 0,6...1,2
4 Трубопровод подачи катализатора CoSO ₄ в R-5420 AE-5477	Массовая доля CoSO ₄ в растворе	%	4,0 - 6,0
5 Трубопровод водно-щелочного слоя из S-5601 в R-5420 AE-5604	Массовая доля свободной NaOH	%	0,6...1,2

2.3 Возможности модернизации процесса

Для определения наиболее активного катализатора хрома на этапе дегидропероксидации и изучения возможного влияния структуры лиганда был проведен обширный каталитический скрининг в различных условиях реакции. Поэтому при разложении чистого гидропероксида циклогексила были использованы несколько известных соединений Cr^{III} и Cr^{II}.

При промышленном применении особенно важно короткое время реакции при высоких температурах, поэтому в процесс сортировки были включены температуры до 130°C.

Реакции дегидропероксидации ЦГГП были проведены в различных действенных растворителях. В рамках общей процедуры в ЯМР-трубке был приготовлен раствор, содержащий катализатор, субстрат и нафталин в качестве внутреннего стандарта. В зависимости от условий реакции, труба нагревалась или хранилась при комнатной температуре

В случае сильных экзотермических реакций ЯМР-трубка хранилась в ледяной ванне. Реакционную смесь анализировали с помощью ЯМР-спектроскопии. Температура реакции выбиралась в зависимости от используемого растворителя и растворимости используемого катализатора.

Как показано в таблице 4, наилучшие результаты по высокой конверсии и селективности по отношению к кетону, а также короткое время реакции при повышенных температурах были получены с использованием растворимого CrO₃-пиридинового комплекса в качестве катализатора. Несмотря на отличные результаты, полученные при использовании чистого CrO₃ чистых в CCl₄ при комнатной температуре (табл. 1 - m), использование в качестве катализатора хромопиридина необходимо, поскольку чистый CrO₃ нерастворим в необходимых неполярных растворителях и добавлении CrO₃ к циклогексилгидроперекиси при комнатной температуре приводит к высокой экзотермической реакции. При более высоких температурах образуются

осадки нерастворимого черного вещества из-за быстрого образования неизвестных компонентов хрома.

Выход циклогексанона существенно не зависит от более высоких температур реакции. Немного более низкая селективность, наблюдаемая при протекании реакции при 130°C, вероятно, обусловлена конкурирующим некатализируемым термическим разложением ЦГГП по радикальному механизму. Это некатализируемое неизбирательное разложение снижает выход желаемого циклогексанона. В отдельном эксперименте период полураспада для термического разложения ЦГГП при 130°C был определен как 29 мин.

В контексте потенциального промышленного применения, растворенный катализатор Cr(IV) потребовал бы разработки эффективной технологии утилизации отходов и обработки продукта с целью удаления или уменьшения токсичных веществ. Чтобы использовать желаемые свойства хрома(VI) катализаторов, возможным подходом является использование гетерогенных катализаторов на основе четырехвалентного хрома. Особенно использование иммобилизованного хрома на известном носителе поли(4-винилпиридина) (PVP) представляет собой самый простой подход к гетерогенизации комплекса CrO₃.

В случае дегидропероксидации CrPVP показал более высокую селективность по отношению к циклогексанону, в то время как активность CoPVP была выше. Возможные эффекты от выщелачивания ионов металлов исследованы только для кобальтовых катализаторов.

Таблица 4 – Использование различных катализаторов в процессе разложения ЦГП [8]

Table 1. Different chromium(III) and chromium(VI) compounds used as catalysts in the decomposition of CHHP.							
Entry	Catalyst	Molar ratio Cr:CHHP	Solv. ^[a]	Conditions [h]	[°C]	Conv. ^[b] [%]	Select. ^[b,c] [%; K:A]
a	Cr(acac) ₃	1:184	Cy-d ₁₂	12	rt	42	90:10
b	Cr(salen*)	1:181	CDCl ₃	2	40	88	69:31
c	Cr ₂ O ₃	1:183	CDCl ₃	72	60	53	29:71
d	CrCl ₃	1:200	CDCl ₃	24	60	91	55:45
e	CrCl ₃ *6H ₂ O	1:287	CDCl ₃	2	90	100	66:34
f	Cr(<i>t</i> Bu-acac) ₃	1:230	CDCl ₃	16	rt	80	96:4
g	Cr(acrylate) ₃	1:424	CDCl ₃	24	rt	13	30:70
h	Cr(CF ₃ -acac) ₃	1:298	CDCl ₃	8	rt	55	91:9
i	Cr(Ph,Me-acac) ₃	1:1511	Cy-d ₁₂	12	60	94	88:12
j	K ₂ Cr ₂ O ₇	1:766	CDCl ₃	6	60	44	62:38
k	CrO ₃ *bipy	1:415	CDCl ₃	0.5	120	64	56:44
l	CrO ₃ *phen	1:388	CDCl ₃	0.5	120	45	58:42
m	CrO ₃	1:400	CDCl ₃	10 min	rt	100	98:2
n	CrO ₃ *py	1:441	Cy-d ₁₂	2	80	88	96:4
o	CrO ₃ *py	1:477	Cy-d ₁₂	2	90	94	96:4
p	CrO ₃ *py	1:512	Cy-d ₁₂	1	100	99	95:5
q	CrO ₃ *py	1:380	Cy-d ₁₂	0.75	120	99	95:5
r	CrO ₃ *py	1:560	Cy-d ₁₂	0.5	130	98	90:10
s	CrO ₃ *py	1:398	Cy-d ₁₂	0.5	150	98	84:16

[a] 0.5 mL deuterated solvent. [b] Results based on NMR data with naphthalene as internal standard. [c] K=cyclohexanone, A=cyclohexanol. * A modified salen ligand was used.

При реакции каталитического разложения с использованием CrMePVP в качестве катализатора получены сопоставимые результаты для экспериментов с максимальной загрузкой ЦГП конверсии CrO₃ 55% в ЦГП и повышенным образованием перекиси циклогексила.

При аналогичной реакции каталитического разложения с использованием CrMePVP в качестве катализатора получены сопоставимые результаты для экспериментов с максимальной загрузкой конверсии CrO₃ 55% СНР и повышенным образованием перекиси циклогексила

(вспомогательная информация). В литературе различные виды дихромата PVP известны как окислители, но только для окисления спиртов.

Однако в случае циклогексанола для его окисления требуется длительное время реакции (более 20 ч) и высокая температура, дающая 72% циклогексанона". Поэтому можно предположить, что понижающаяся активность при более высоком содержании хрома связана с образованием видов дихроматов, менее эффективных для каталитического разложения циклогексилгидропероксида.

Для получения более полного представления о разложении дегидроперекисления, катализируемом CrPVP, были проведены различные исследования, включая кинетические. Измерения с катализаторами массой 0,9 и 2,6 масс. % при 100°C показали несколько более высокое преобразование (через 1 ч) при использовании более нагруженного CrPVP (99% при 2,6 масс. % против 97% при 0,9 масс. %). Селективность одинакова для обеих систем (98:2) Поэтому в следующих экспериментах использованный катализатор имел загрузку хрома 2,6 мас. %.

Разложение ЦГГП осуществлялось при различных температурах, а полученные данные анализировались спектроскопией ЯМР с использованием нафталина в качестве внутреннего стандарта. Эти результаты приведены в таблице 5. Были выбраны температуры реакции от 80°C до 150°C, которые находятся в диапазоне температур, используемом при дегидроперекислении на промышленных установках.

С повышением температуры скорость реакции также увеличивается. При 150°C время реакции, необходимое для полного преобразования, может быть сокращено до 30 мин.

Таблица 5- Показатели катализатора CrPVP [8]

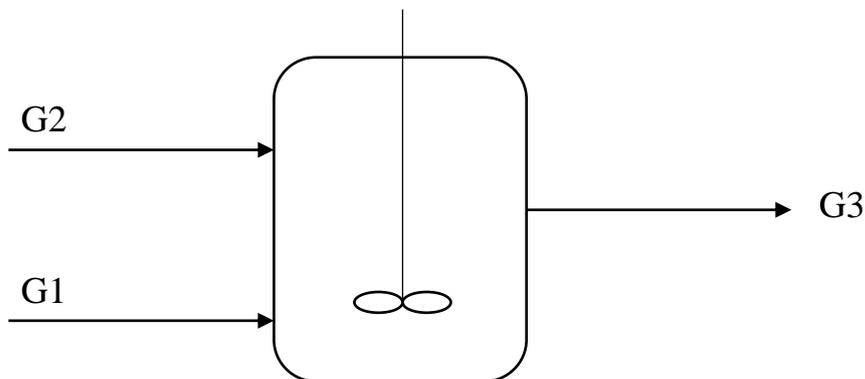
Table 4. Catalytic decomposition reaction of CHHP using CrPVP (2.6 wt % Cr-loading) at different temperatures.							
Entry	Catalyst	Molar ratio Cr:CHHP	Solv. ^[a]	Conditions		Conv. ^[b]	Select. ^[b,c]
				[h]	[°C]	[%]	[%; K:A]
t	CrPVP	1:545	Cy- <i>d</i> ₁₂	2	80	99	98:2
u	CrPVP	1:412	Cy- <i>d</i> ₁₂	2	90	99	98:2
v	CrPVP	1:647	Cy- <i>d</i> ₁₂	1	100	99	98:2
w	CrPVP	1:589	Cy- <i>d</i> ₁₂	0.75	120	98	92:8
x	CrPVP	1:611	Cy- <i>d</i> ₁₂	0.5	130	98	91:9
y	CrPVP	1:450	Cy- <i>d</i> ₁₂	0.5	150	98	82:18

[a] 0.5 mL deuterated solvent. [b] Results based on NMR data with naphthalene as internal standard. [c] K = cyclohexanone, A = cyclohexanol.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс существующей установки

Схема материальных потоков реакционного узла процесса разложения представлена на рис. 2. В расчете два реактора разложения приняты за один.



G1 – продукты окисления циклогексана; G2 – водно-щелочной раствор катализатора; G3 – продукт стадии разложения

Рисунок 2 – схема материальных потоков реакторного блока стадии разложения гидроперекиси циклогексила

Исходные данные к расчету:

1. Производительность установки по сырью $\Pi=140$ тыс. т/год;
2. Количество рабочих дней установки $n=330$ дн/год;
3. Состав продуктов окисления представлен в табл. 6.
4. Состав водно-щелочного раствора в табл. 7;
5. Соотношение органической фазы к неорганической на входе в реактор 4.958:1.
6. Состав потока G3 табл. 8.

Таблица 6– Состав потока G1

Компонент	Содержание
C_6H_{12}	95,3579
ЦГГП	3,0712
Анон	0,4139
Анол	0,7562
Лёгкие соед.	0,0035
Тяжёл. соед.	0,0136
Эфир	0,2464
Вода	0,1373

Таблица 7 – Состав потока G2

Компонент	Содержание, % масс.
Вода	84,3607
NaOH	3,9112
Na_2CO_3	1,4323
Соль	10,2941
$CoSO_4$	0,0016

Таблица 8 – Состав потока G3

Компонент	Содержание,% масс.
C ₆ H ₁₂	76,44925
Анон	1,88047
Анол	1,24220
Лёгкие соед.	0,05819
Тяжёл. соед.	0,10455
Эфир	0,00020
вода	17,11340
NaOH	0,79603
Na ₂ CO ₃	0,28919
Соль	2,06624
CoSO ₄	0,00027

Часовая производительность стадии разложения:

$$G_1 = \frac{\Pi \cdot 1000}{n \cdot 24}$$

$$G_1 = \frac{140000 \cdot 1000}{330 \cdot 24} = 17676,767 \text{ кг/ч}$$

Для расчета массового компонента исходной смеси продуктов окисления циклогексана можно составить следующую пропорцию:

$$17676,767 — 100\%$$

$$G_i^1 — W_i$$

где G_i^1 – массовый расход компонента смеси, кг/ч;

W_i – содержание компонента в смеси, % масс.

Мольный расход компонента рассчитывается по формуле:

$$g_i^1 = \frac{G_i^1}{M_i}$$

где M_i – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Результаты расчета расходов компонентов исходной смеси представлены в табл. 9.

Расход водно-щелочного раствора:

$$G_2 = G_1/4,958$$

$$G_2 = \frac{17676,767}{4,958} = 3565,302 \text{ кг/ч}$$

Таблица 9 – Результаты покомпонентного расчета потока G1

Компонент	W_i , % масс.	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч
C_6H_{12}	95,3579	16856,194	84	200,669
ЦГГП	3,0712	542,889	116	4,680
Анон	0,4139	73,164	98	0,747
Анол	0,7562	133,672	100	1,337
Лёгкие соед.	0,0035	0,619		
Тяжёл. соед.	0,0136	2,404		
Эфир	0,2464	43,556		
Вода	0,1373	24,270	18	1,348
Итого:	100	17676,767		

Количество компонентов потока G_2 можно найти по пропорции:

$$3565,302 — 100\%$$

$$G_i^2 — W_i$$

Результаты расчета потока G2 представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Результаты покомпонентного расчета потока G2

Компонент	W_i , % масс.	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч
вода	84,3607	3007,714	18	167,095
NaOH	3,9112	139,446	40	3,486
Na ₂ CO ₃	1,4323	51,066	100	0,511
Соль	10,2941	367,016		
CoSO ₄	0,0016	0,057	155	0,00037
Итого:	100	3565,302		

Согласно основному уравнению материального баланса:

$$G_1 + G_2 = G_3$$

Тогда :

$$G_3 = 17676,767 + 3565,302 = 21242,069 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход компонентов потока G3 найдем из пропорции:

$$21242,069 \text{ кг/ч} — 100\%$$

$$G_i^3 — W_i$$

Результаты расчета представлены в табл. 11.

Таблица 11– Состав потока G3

Компонент	W_i , % масс.	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч
C_6H_{12}	76,44925	16239,402	84	193,326
Анон	1,88047	399,452	98	4,076
Анол	1,24220	263,870	100	2,639
Лёгкие соед.	0,05819	12,360		
Тяжёл. соед.	0,10455	22,209		
Эфир	0,00020	0,043		
вода	17,11340	3635,240	18	201,958
NaOH	0,79603	169,092	40	4,227
Na_2CO_3	0,28919	61,431	100	0,614
Соль	2,06624	438,913		
$CoSO_4$	0,00027	0,057	155	0,00037
Итого:	100	21242,069		

Т.к. расход соли $CoSO_4$ – катализатора процесса – остался неизменным, делаем вывод, что расчет выполнен правильно.

Материальный баланс процесса представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Материальный баланс процесса

Приход	кг/ч	кмоль/ч	% масс.	Расход	кг/ч	кмоль/ч	% масс.
<i>Продукты окисления циклогексана</i>				<i>Продукты процесса разложения</i>			
C ₆ H ₁₂	16856,194	200,669	79,35	C ₆ H ₁₂	16239,402	193,326	76,4492
ЦГГП	542,889	4,680	2,56	Анон	399,452	4,076	1,8805
Анон	73,164	0,747	0,34	Анол	263,870	2,639	1,2422
Анол	133,672	1,337	0,63	Лёгкие соедин.	12,360		0,0582
Лёгкие соедин.	0,619		0,003	Тяжёл. соедин.	22,209		0,1046
Тяжёл. соедин.	2,404		0,01	Эфир	0,043		0,0002
Эфир	43,556		0,21	вода	3635,240	201,958	17,1134
Вода	24,27	1,348	0,11	NaOH	139,446	3,486	0,7960
<i>Водно-щелочной раствор</i>				Na ₂ CO ₃	51,066	0,511	0,28919
вода	3007,714	167,095	14,16	Соль	367,016		1,728
NaOH	139,446	3,486	0,66	CoSO ₄	0,057	0,000	0,000
Na ₂ CO ₃	51,066	0,511	0,24				
Соль	367,016		1,73				
CoSO ₄	0,057	0,00037	0,0003				
ИТОГО:	21242,069		100	ИТОГО:	21242,069		100

3.2 Энергетический баланс существующей установки

Исходные данные к расчету:

1. Температура на входе в реактор 60°C;
2. Температура на выходе 90°C.

Основное уравнение энергетического баланса процесса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$$

где Q_1 - теплота, выделяющаяся в процессе разложения гидроперекисей, кДж;

Q_2 – суммарное физическое тепло компонентов на входе в реактор, кДж;

Q_3 – физическое тепло компонентов реакционной массы на выходе из реактора, кДж;

Q_4 - теплопотери в окружающую среду, кДж;

Q_5 - тепло от теплоносителя, кДж.

Тепловой эффект реакции разложения гидроперекиси циклогексила положителен, т.е. процесс протекает с выделением тепла. Тепловой эффект реакции разложения гидроперекиси составляет около:

$$q_1 = 2000 \text{ кДж/кг}$$

Т.к. гидроперекись, согласно данным материального баланса, полностью вступила в реакцию разложения, тепловой эффект рассчитывается по формуле:

$$Q_1 = q_1 \cdot G_{\text{ЦГГП}}^1$$

$$Q_1 = 2000 \cdot 542,889 = 1085778 \text{ кДж/ч}$$

Расчет физического тепла компонентов сырья и продуктов процесса рассчитывается по следующей формуле:

$$Q_2 = C_1 \cdot G_1 \cdot T$$

или

$$Q_2 = c_1 \cdot g_1 \cdot T,$$

где C и c – удельные теплоемкость компонентов, кДж/кг*К или кмоль/Дж*К соответственно.

Данные по теплоемкостям компонентов реакционной смеси представлены в табл. 13.

Таблица 13 – Расчет теплоемкостей компонентов реакционной смеси

Компонент	C , кДж/кг*К при $T=333K$	C , кДж/кг*К при $T=363K$
C_6H_{12}	2,12	2,19
ЦГГП	2,53	
Анон	2,05	2,27
Анол	2,26	2,49
вода	1,92	1,910
NaOH*		59,66
Na_2CO_3		0,55

*молярная теплоемкость, кДж/кмоль*К

Результаты расчета физического тепло потоков представлен в табл. 14.

Таблица 14 – Результаты расчеты теплоты потоков

Компонент	G_{i1} , кг/ч	G_{2i} , кг/ч	С при Т=333, кДж/кг*К	С при Т=363, кДж/кг*К	Q_2 , кДж/ч	Q_3 , кДж/ч
C_6H_{12}	16856,194	16239,402	2,12	2,19	11899798,72	12909837,41
ЦГГП	542,889		2,53		457378,55	0,00
Анон	73,164	399,452	2,05	2,27	49945,40	329152,44
Анол	133,672	263,870	2,26	2,49	100598,87	238504,18
вода	3031,984	14,16	1,92	1,910	1938529,29	9817,55
NaOH*	3,486	0,66	59,66			69255,60
Na_2CO_3	51,066	0,24	0,55			9352,74
Итого:					14524859,17	13487398,87

* используется в расчете мольный расход.

Найдем количество теплоты Q_4 и Q_5 . Для этого примем потери тепла в окружающую среду равными 5% от прихода. Тогда:

$$Q_4 = 0,05 \cdot (Q_1 + Q_2)$$

$$Q_4 = 0,05 \cdot 1085778 + 14524859,17 = 1812021 \text{ кДж/ч}$$

Тогда количество теплоты, уносимое из зоны реакции теплоносителем:

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4$$

$$\begin{aligned} Q_5 &= 1085778 + 14524859,17 - 13487398,87 - 1812021 \\ &= 311217,3 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 15.

Таблица 15 – Тепловой баланс

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Теплота экзотермической реакции, Q1	1085778	6,96	Физическое тепло продуктов, Q3	13487398,87	86,40
Физическое тепло исходных компонентов смеси, Q2	14524859,17	93,04	Потери тепла, Q4	1812021	11,61
		0,00	Отвод тепла теплоносителем, Q5	311217,3	1,99
	15610637,17	100,00		15610637,17	

Расход теплоносителя – воды – для поддержания требуемого температурного режима в процессе разложения:

$$G_{т/н} = \frac{Q_5}{c_{H_2O} \cdot \Delta T},$$

где ΔT – разность температур теплоносителя.

$$G_{т/н} = \frac{311217,3}{4,19 \cdot 30} = 2475,87 \text{ кг/ч}$$

3.3 Материальный баланс модернизируемой установки

В качестве катализатора процесса предлагается использовать оксид хрома на носителе поли(4-винилпиридине) [8].

Соотношение Анон : анол в продукте разложения составляет 98 : 2.

Таким образом, количество образующегося анона в процессе разложения:

$$G_{\text{анон}}^{\text{обр}} = G_{\text{ЦГГП}}^1 \cdot 0,98$$

$$G_{\text{анон}}^{\text{обр}} = 542,889 \cdot 0,98 = 532,03 \text{ кг/ч}$$

Количество образующегося анола:

$$G_{\text{анол}}^{\text{обр}} = G_{\text{ЦГГП}}^1 \cdot 0,02$$

$$G_{\text{анол}}^{\text{обр}} = 542,889 \cdot 0,02 = 10,859 \text{ кг/ч}$$

Количество анона, покидающего процесс:

$$G_{\text{анон}}^3 = G_{\text{анон}}^1 + G_{\text{анон}}^{\text{обр}}$$

$$G_{\text{анон}}^3 = 73,164 + 532,03 = 605,194 \text{ кг/ч}$$

Количество анола, покидающего процесс:

$$G_{\text{анол}}^3 = G_{\text{анол}}^1 + G_{\text{анол}}^{\text{обр}}$$

$$G_{\text{анол}}^3 = 133,672 + 10,859 = 144,531 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса сведен в табл. 16.

Тепловой баланс процесса останется практически неизменным, т.к. расход реакционной массы остается прежним, как и температурный режим.

Таблица 16 – Материальный баланс проектируемой установки

Приход	кг/ч	кмоль/ч	% масс.	Расход	кг/ч	кмоль/ч	% масс.
<i>Продукты окисления циклогексана</i>				<i>Продукты процесса разложения</i>			
C ₆ H ₁₂	16856,194	200,669	79,35	C ₆ H ₁₂	16239,402	193,326	76,449
ЦГГП	542,889	4,680	2,56	Анон	605,194	5,217	2,849
Анон	73,164	0,747	0,34	Анол	144,531	1,475	0,680
Анол	133,672	1,337	0,63	Лёгкие соед.	12,360	0,124	0,058
Лёгкие соед.	0,619		0,003	Тяжёл. соед.	22,209		0,105
Тяжёл. соед.	2,404		0,01	Эфир	0,043		0,000
Эфир	43,556		0,21	вода	3660,745	203,375	17,233
Вода	24,27	1,348	0,11	NaOH	139,446	3,486	0,656
<i>Водно-щелочной раствор</i>				Na ₂ CO ₃	51,066	0,511	0,240
вода	3007,714	167,095	14,16	Соль	367,016		1,728
NaOH	139,446	3,486	0,66	CoSO ₄	0,057	0,000	0,000
Na ₂ CO ₃	51,066	0,511	0,24				
Соль	367,016		1,73				
CoSO ₄	0,057	0,00037	0,0003				
ИТОГО:	21242,069		100	ИТОГО:	21242,069		100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические основы процесса разложения гидроперекиси циклогексила (ЦГГП), в т.ч. химизм, механизм и применяемые в процессе катализаторы.

2. Приведено описание технологической схемы процесса разложения гидроперекиси, промышленно реализованной на ПАО «Тольяттиазот».

3. Предложен способ модернизации процесса разложения гидроперекиси в производстве капролактама.

4. В качестве катализатора может быть использован на основе оксида хрома, нанесенного на носитель поли(4-винилпиридине). Предлагаемый состав позволяет достигнуть высокие показатели процесса. При этом количество циклогексанона в продукте реакции практически в 4 раза превышает.

5. Произведены технологические расчеты, подтверждающие основные методы.

Список используемых источников

1. Овчинников, В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.П. Ручинский. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
2. PCI nylon [Электронный ресурс]. <http://www.pcinylon.com/>
3. Фурман, М.С. Производство циклогексана и адипиновой кислоты окислением циклогексана / М.С. Фурман, А.С. Бадриан, А.М. Гольдман, В.В. Липес, И.Я. Лубяницкий, А.С. Наливайко, В.М. Олевский, В.А. Преображенский, В.Р. Ручинский. – М.: Химия, 1967. – 240 с.
4. Патент SU 1830060. Хенрикус Анна Христиан Баур, Убальдус Францискус Крагтен. Способ разложения гидроперекиси циклогексила. 1995.
5. Патент РФ № 2308445. ФОДОР Людовик. способ разложения циклогексилгидропероксида с высоким выходом циклогексанола и циклогексанона. 20.10.2007
6. ГОСТ 4462-78 Реактивы. Кобальт (II) сернокислый 7-водный. Технические условия. 1979
7. Н. М. Эмануэль. Теория и практика жидкофазного окисления. –М.: Наука, 1974.
8. Dr. Jessica Nadine Hamann, Marko Hermsen, Dr. Anna- Corina Schmidt Selective. Decomposition of Cyclohexyl Hydroperoxide using Homogeneous and Heterogeneous CrVI Catalysts: Optimizing the Reaction by Evaluating the Reaction Mechanism. Special Issue: Portuguese Conference on Catalysis, Volume10, Issue13 2018.
9. G. F. PustarnakovaV. M. Solyanikov. Decomposition of cyclohexyl hydroperoxide, catalyzed by the vanadyl acetylacetonate. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1974.

10. Временный технологический регламент № ТР 35-3 энергоэффективного производства циклогексанона мощностью 140 тыс. т в год цеха № 35 производства капролактама (в четырех книгах)/ Книга 1. ПАО «Куйбышевазот», Тольятти.
11. ГОСТ Р 55064-2012 Натр едкий технический. Технические условия.
12. Физические свойства наиболее известных химических веществ. Справочное пособие /РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 2003.
13. Сборник задач по химической термодинамике. А.И. Картушинская, Х.А. Лельчук, А.Г. Стромберг. –М: «Высшая школа», 1973
14. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
15. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
16. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576.
17. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
18. 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.
19. Едкий натр. Паспорт безопасности.
20. Циклогексанол. Паспорт безопасности.
21. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Из-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.

22. Дружинина Ю.А., «Способы переработки капролактамосодержащих про-дуктов на основе исследований их химического состава», Автореферат канд. дисс., Самара, 2009.

23. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Редкол.: Москвин А. В. и др.. — СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004.

24. Dr. Jessica Nadine Hamann. Selective Decomposition of Cyclohexyl Hydroperoxide using Homogeneous and Heterogeneous CrVI Catalysts: Optimizing the Reaction by Evaluating the Reaction Mechanism, 2018

25. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. М.: Наука, 1965. - 375 с.

26. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. Минск: Наука и техника, 1975. - 334 с.

27. Воскресенская Н.К. Относительно внутримолекулярной передачи цепи при окислении высших n-парафиновых углеводородов / Н.К. Воскресенская, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии. 1977. - Т. 50, № 6. - С. 1315-1317.

28. Кучер Р.В. Изомеризация пероксирадикалов в процессах жидкофазного окисления органических соединений / Р.В. Кучер, И.А. Опейда, В.И. Тимохин // Молекулярные взаимодействия и механизм органических реакций. Киев: Наукова думка, 1983. - С. 12-75.

29. Трофимова Н.Ф. Реакция распада перекисных радикалов с разрывом С-С-связи / Н.Ф. Трофимова, В.В. Харитонов, Е.Т. Денисов // Докл. АН СССР. -1978. Т. 241, № 2. - С. 416-419.

30. Тавадян Л.А. К вопросу о реакционной способности пероксильных радикалов в реакциях между собой // Хим. физ. 1991. - Т. 10, № 5. - С. 650658.

31. Денисов Е.Т. Роль водородных связей при образовании радикалов из гидроперекиси // Журн. физ. химии. 1964. - Т. 38, № 8. - С. 2085-2087.

32. Ю.Денисов Е.Т. Образование свободных радикалов при взаимодействии гидроперекисей с кетонами // Журн. физ. химии. 1963. -Т. 37, № 8.-С. 18961899.

33. Кораблев Л.П. Механизм начальной стадии инициированной реакции жидкофазного окисления н-бутана // Нефтехимия.- 1989. -Т. 29, № 5. -С. 684692.

34. Перкель А.Л. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Б.Г. Фрейдин // Успехи химии. 1994. - Т. 63, № 9. - С. 793-796.

35. Потехин В.М. Процессы жидкофазного автоокисления углеводородного сырья. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1983. - 58 с.

36. Денисов Е.Т. Образование свободных радикалов при взаимодействии гидроперекисей с циклогексаноном //Докл. АН СССР. 1962. - Т. 146, № 2.1. С. 394-397.

37. Семенченко А.Е. Элементарные стадии продолжения цепи в реакции окисления циклогексана / А.Е. Семенченко, В.М. Соляников, Е.Т. Денисов // Нефтехимия, 1971.-Т. 11, № 4. - С. 555-562.