

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Физико-химические основы процесса

1.1.1 Параметры процесса

1.1.2 Химизм процесса

1.1.2 Механизм процесса

1.2 Патентный поиск

1.3 Характеристика сырья и готовой продукции

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы

2.2 Аналитический контроль процесса

2.3 Безопасность и экологичность проекта

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс процесса

3.2 Тепловой баланс реактора

Список используемых источников

ВВЕДЕНИЕ

Сырьем, используемым для получения капролактама, являются представители ароматических (бензол, толуол, фенол) и неароматических (циклогексан, фурфурол, ацетилен, этиленоксид) соединений.

Независимо от исходного сырья производства капролактама незаменимой является стадия синтеза циклогексаноноксима, который способен в кислой среде перегруппировываться в капролактамы.

В Тольятти производство капролактама организовано в 1974 году на заводе «КуйбышевАзот». Была выдана пробная партия капролактама. В августе капролактамы «пошёл» промышленно, а в сентябре капролактамы был синтезирован по полной технологической схеме на собственном полимере.

Основные стадии получения капролактама на основе циклогексанонона включают в себя оксимирование циклогексанонона сульфатом гидроксиламина и дальнейшую изомеризацию полученного циклогексаноноксима в капролактамы по реакции Бекмана в среде олеума.

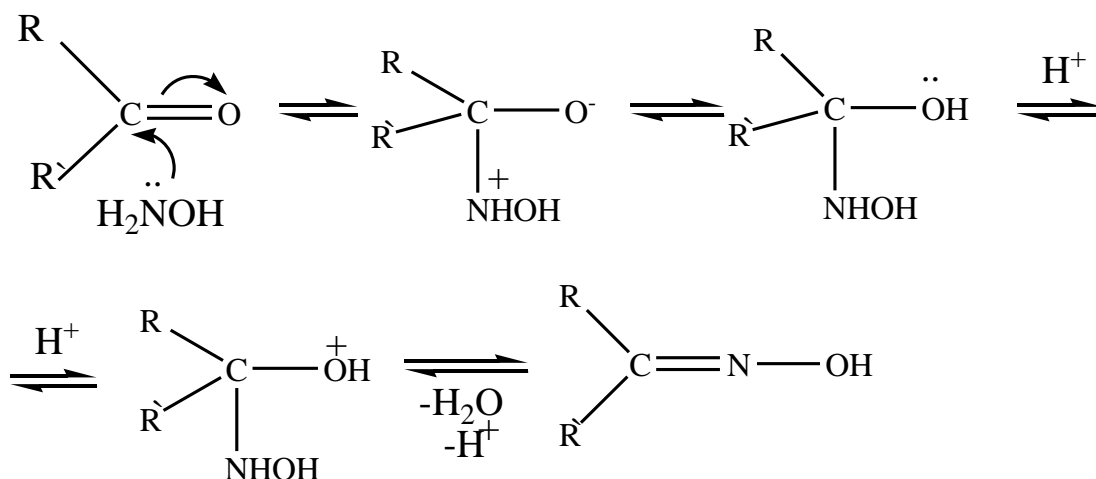
Целью бакалаврской работы является оптимизация технологии получения циклогексаноноксима производства капролактама.

Задачи работы:

1. Рассмотрение теоретических основ процесса оксимирования циклогексанонона, изучение химизма, механизма и параметров процесса.
2. Анализ существующей технологии оксимирования циклогексанонона на ПАО «КуйбышевАзот»;
3. Поиск вариантов модернизации стадии оксимирования. Выбор одного из них.
3. Осуществление технологических расчетов.
4. Оценка эффективности предлагаемого метода.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Процесс оксимирования основывается на способности альдегидов и кетонов к взаимодействию с гидроксидом. Сущность данного процесса представлена реакцией нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, где в конечном итоге происходит дегидрирование (отщепление молекулы воды):



Стадия дегидратации в нейтральной и щелочной средах обладает лимитирующим свойством и осуществляется при минимальной скорости. Ограничительную функцию в кислой среде представляет этап присоединения гидроксилamina, или нуклеофила. Показатель значения pH, предполагающее наивысшую скорость прохождения реакции, находится под влиянием основности нуклеофильного атома азота, как среда реагента, которая вступает в реакцию с карбонильной группой. Гидроксилamin, как сильное основание, теряет свой нуклеофильный характер в сфере повышенной кислотности. Следовательно, для ускорения хода реакции процесс оксимирования протекает при малой кислотности.

Определённое значение скорости реакции достигается наиболее благоприятным числом pH, равным 3 – 4,5 pH, степень превращения сырья которой составляет 90-95%. С ростом указанного значения до 6,4 происходит уменьшение скорости реакции, однако при этом повышаются

показатели конверсии и принимает собственное максимальное значение 99,5%.

Процесс оксимирования в промышленной отрасли проводится на основе противоточной схемы, которая предполагает протекание процесса в две ступени.

Первоначальный этап предполагает реакцию с участием анона и избытком гидроксиламинсульфатом (ГАС). Дабы обеспечить наиболее высокую скорость, процесс протекает с температурой около 70-80°С при pH = 4,5.

Второй этап обеспечивает протекание процесса в избытке циклогексанона. В данном случае температура держится на 40-50°С при pH = 6,5. На данной ступени создаются такие условия, которые проводят процесс с самой высокой степенью превращения. Показатели pH среды стабилизируются подачей 25% раствором водного аммиака [1].

На данный момент, в промышленной отрасли, такие зарубежные страны, как Голландия и Япония практикуют синтез гидроксиламинсульфатом путем жидкофазной регенерации нитратных солей водородом во взвешенном слое катализатора, а точнее им является палладий на угле, в буферном растворе аммиачной соли ортофосфорной кислоты [2]. Данная система в реакции оксимирования обеспечивает противоточный ход в природе толуола, представляющие из себя шесть реакторов, и каждая единица снабжена сепаратором. Температура процесса при работе первых пяти реакторов составляет 50°С, при этом число pH уменьшается с 1,8 до 0,8. Шестой реактор, принимающий свежий ГАС с аммиачной водой, функционирует оксимирование остаточного числа ЦН.

Циклогексаноноксим, растворяющийся в толуоле, способствует двуступенчатой отгонке толуола. Из-за низкой термостабильности оксима, изучаемый этап протекает в вакуумной сфере с температурой, близкой к 150, но не выше. Кубовый продукт из второй колонны отгонки толуола

представляет собой безводный оксиметр циклогексанона с наличием толуола не более $50 \text{ млн}^{-1} \text{ г}$.

Главнейшим достоинством представленного метода, производства процесса оксимирования становится способность применения серной кислоты (олеума) при концентрации 5% вместо 30%. Данный процесс не осуществляет выделение сульфата аммония, за счёт чего уменьшается число расхода серосодержащего сырья; значительно сокращается объём сточных вод.

Фирма BASF, которая находится в Германии, запатентовала процесс оксимирования гидроксиламиннитратом. Технологическая схема осуществления этого процесса фактически не отличается от процесса с ГАС, только при этом взамен сульфату аммония получают аммиачную селитру более высокой ценности, а оксим циклогексанона, которая содержит влагу не выше 5%, не требует дополнительную осушку перед перегруппировкой [3].

1.1 Физико-химические основы процесса

ЦО возникает как конечная реакция нуклеофильного взаимодействия гидроксиламина, участвующим в реакции как слабое азотистое основание, с циклогексаном (электрофилом). Данная реакция была впервые осуществлена Юлиус Лотар Мейер, немецкий химик-органик, впервые открыл эту реакцию в 1882 г.

Водные растворы гидроксиламина обладают низкой стабильностью и специфика его получения в промышленных масштабах в представленном процессе, реакция подвергается взаимодействию между сульфатом гидроксиламина (ГАС) и аноном [2].

1.1.1 Параметры процесса

Механизм синтеза циклогексаноаксима в промышленной области принята как двухступенчатая противоточная схема. Синтез протекает в реакторах, в которых встроены мешалки, при атмосферном давлении и температуре 57°С на первом этапе и 72-85°С на втором.

Существенный технологический процесс основывается интервалом значений рН от 4,5 до 5,8, учитывая, что оптимальным промежутком является диапазон от 3 до 4,5. При этом диапазон такого вида показателей кислотности среды смещает равновесие реакции оксимирования ЦН в сторону образования оксима, а также предполагает наличие непрореагировавшего циклогексанона в составе реакционной смеси менее 0,1% [4].

На процесс негативным образом влияет увеличение рН среды более 5,8, т.к. происходит выделение газообразных фаз по причине разложения ГАС. Это привлекает за собой значительные потери ГАС и затрудняют процесс очистки целевого продукта из-за того, что в реакционной смеси содержатся газообразные компоненты.

Интенсивность перемешивания имеет такое же влияние на скорость протекания процесса, по той причине, что химические превращения проходят между двумя фазами реагирующих компонентов [5].

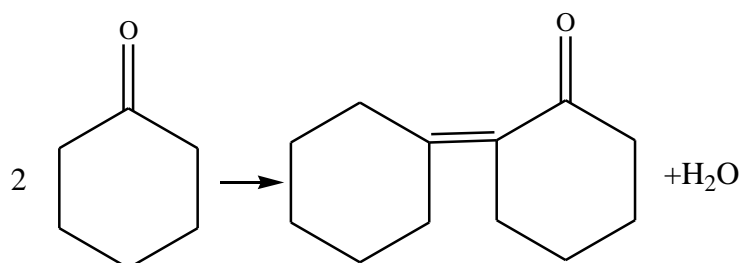
Основным в процессе производства ЦО становится вывод максимальной степени превращения циклогексанона(ЦН) в подходящий оксим, это объясняется наличием циклогексанона в продуктах реакции, значительно снижающий качество целевого продукта. Это происходит за счёт того, что циклогексанон на стадии перегруппировки оксима в среде олеума подвергается процессу автоконденсации, в результате которой образуются непредельные соединения, которые отрицательно сказываются на качестве капролактама.

Для обеспечения наивысшего роста степени превращения циклогексанона в оксим циклогексанона и уменьшения примесей целевого продукта процесс оксимирования проводится по двухступенчатой противоточной схеме.

Первая стадия обосновывает созданием избытка циклогексанона, вторая стадия образует избытком ГАС.

Для максимально реализуемого уменьшения количества циклогексанона в составе продуктов реакции на второй стадии оксимирования используют 20-40% избыток ГАС. Избыточное количество ГАС добывается из раствора сульфата аммония в дальнейшем на первой ступени процесса синтеза оксима.

Высокие температуры влияют на ЦН в кислой среде и воздействуют на протекание альдольно-кетоновой конденсации. В итоге данная реакция заключается в образовании циклогексилиденциклогексанона (2.2). Этот факт необходимо рассматривать при выборе температурного режима процесса оксимирования.



В этом случае температурный режим первой ступени процесса оксимирования соответствует интервалу температур от 50 до 57°C. Данный промежуток минимализирует образование побочных продуктов к наименьшему значению. Снижение температуры процесса меньше 40°C предполагает способность кристаллизации смеси циклогексанона с подходящим оксимом в установках, в т.ч. трубопроводах.

На второй стадии оксимирования показатели температуры ограничиваются минимальными и максимальными границами осуществления процесса являются 72 и 85°C. Наименьшее число

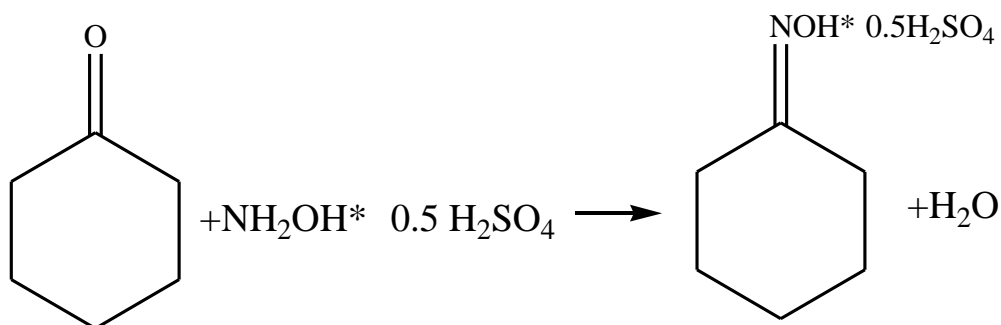
подбирается температурой кристаллизации оксима. А рост температуры сверх указанного максимального значения приводит к выделению побочных продуктов.

Изменение количества побочных продуктов реакции оксимирования в меньшую сторону получается путем внедрения в реакцию 20-40% мольного избытка ГАС. При этом преимущественно набирает скорость образования оксима ЦН в сравнении с протеканием реакций альдольно-кетоновой конденсации циклогексанона.

Наличие примесей в исходных реагентах могут значительно повлиять на процесс оксимирования и как следствие на чистоту конечного продукта. Так повышенное содержание циклогексилового спирта в циклогексаноне приводит к увеличению значения оптической плотности капролактама. Повышенное содержание гептанона-2 в циклогексаноне значительно увеличивает содержание летучих примесей (оснований) в капролактаме [6].

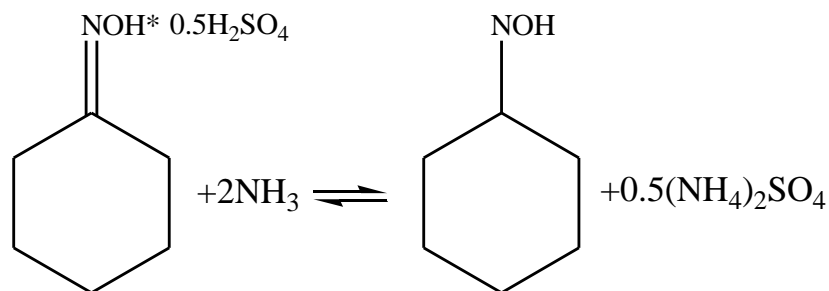
1.1.2 Химизм процесса

Реакцию получения оксима циклогексанона можно описать следующим уравнением (рис. 1.3)



Оксим, присутствуя в кислой среде, из-за существенной основности атома азота представлен в форме гидросульфата.

Для разрыва связи с серной кислотой с целью образования оксима и предотвращения гидролиза образовавшегося соединения в кислой среде в систему вводят газообразный аммиак. Аммиак, являясь сильным основанием, связывает серную кислоту с образованием сульфата аммония (рис. 1.4).

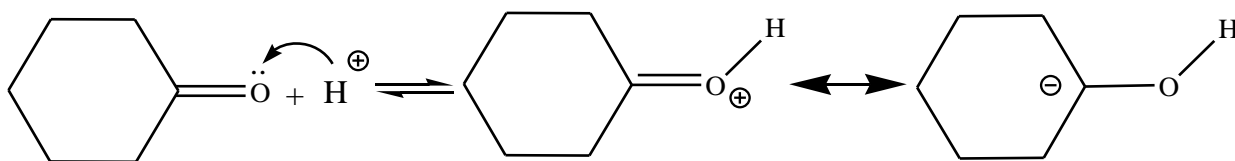


Введение аммиака вместе с ГАС необходимо для поддержания нужного значения pH среды.

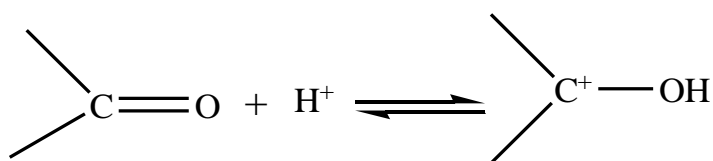
1.1.2 Механизм процесса

Механизм процесса можно представить в следующем виде:

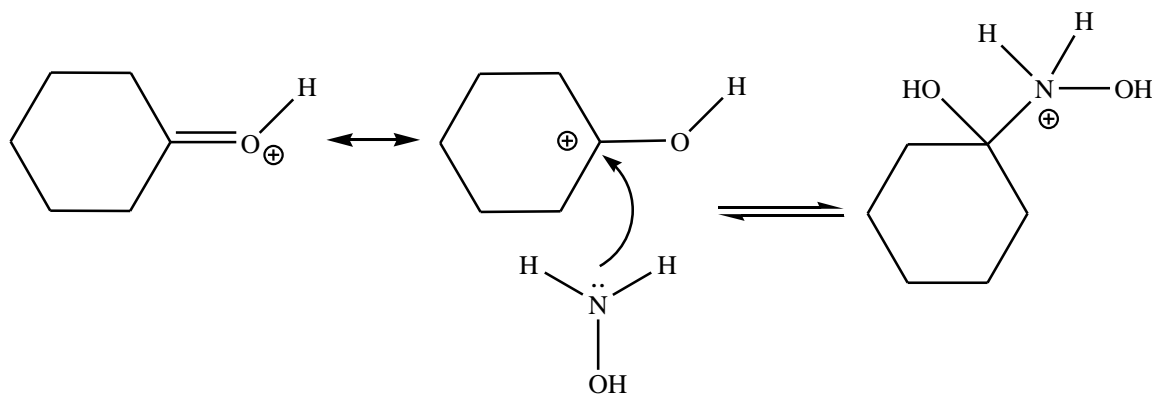
Первая стадия обеспечивает протонирование нуклеофильного атома кислорода карбонильной группой анона. При этом атом углерода приобретает положительный заряд:



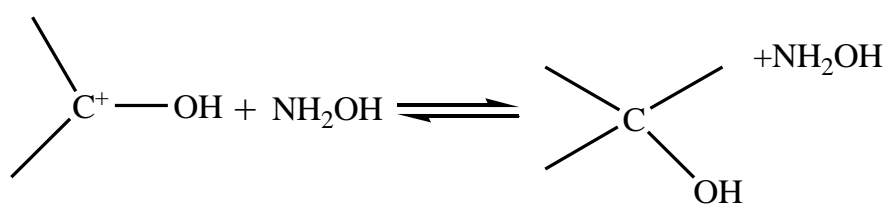
Или



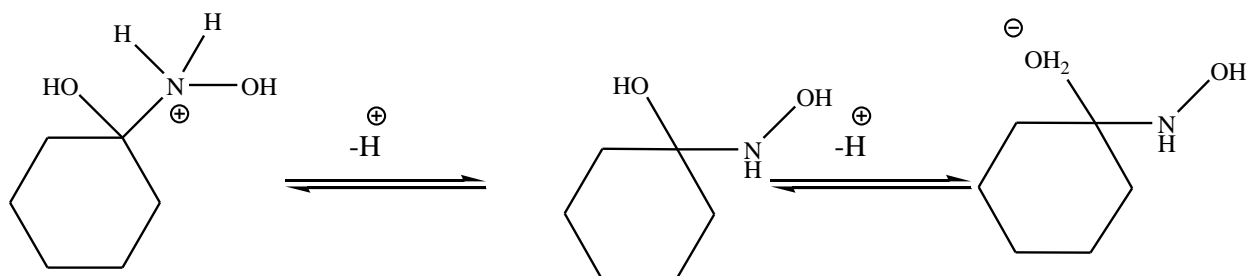
Как следующий процесс, протонированный вид циклогексанона за счет повышенной электрофильности атома углерода взаимодействует с атомом азота, входящего в гидросиламин:



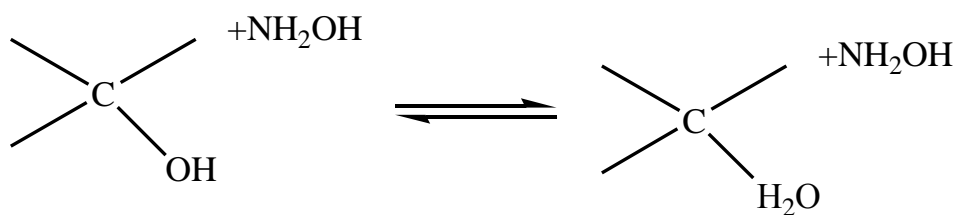
Или



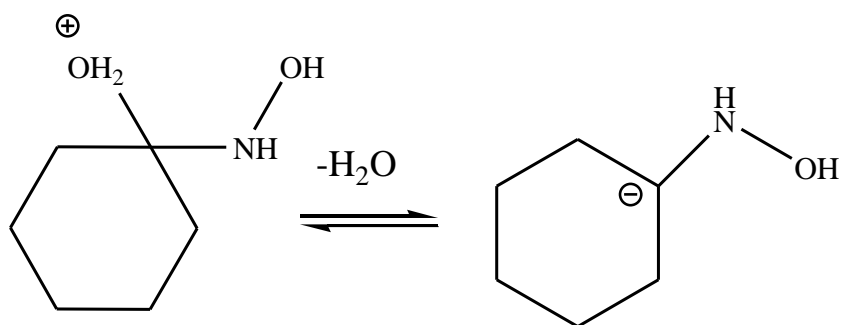
Дальнейшая реакция предусматривает отщепление протона водорода от атома азота и присоединение его к кислородному атому карбонильной группы:



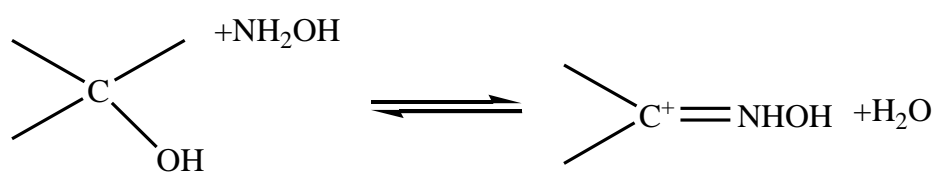
Или



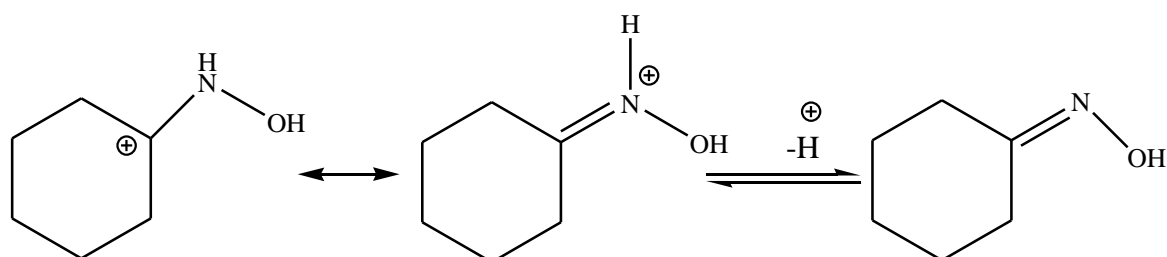
Отщепление молекулы воды:



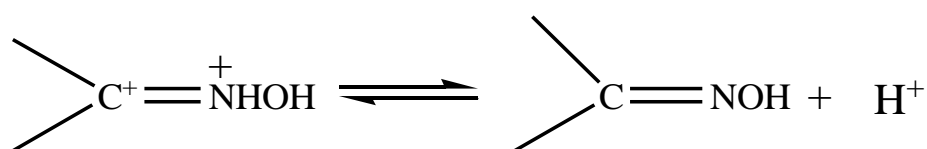
или



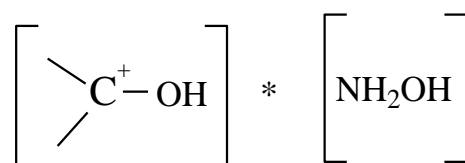
Образование молекулы оксима с выделением протона водорода:



или



Наивысшая скорость достигается при максимальном произведении концентраций:



1.2 Характеристика сырья и готовой продукции

технический циклогексанон подаётся на процесс оксимирования при температуре, составляющей не выше 45 °С, расходом с максимальным значением 16 м³/ч и концентрацией ЦН не меньше 99,8 %. Циклогексанон-жидкость, подвергается легкому воспламенению со специфичным запахом. Физические свойства: Плотность 0,948 г/см³; T_{плавл} = -40,2 °С; T_{кип} = 155,6 °С; T_{вспышки} = 40 °С; пределы взрываемости в смеси с воздухом 1,3 - 9 % (об). ЦН является токсичным веществом, ПДК 30 мг/м³, относится к 3 классу опасности. При контактировании со средой циклогексанона вызывает головные боли, раздражение глаз, носа и горла.

Раствор гидроксиламинсульфата - (NH₃OH)₂SO₄ – отправляется на стадию оксимирования при температуре 40 - 43 °С, расходом не выше 50 м³/ч и концентрацией ГАС марки А не меньше 275 г/дм³ (марки Б не менее 260 г/дм³). Водный раствор ГАС – жидкость без цвета, без наличия запаха, имеет высокими коррозионными и токсичными свойствами, не горит, не взрывается, вызывает ожоги, класс опасности 3, ПДК 1 мг/м³. T_{крист} = -7 °С.

Аммиак газообразный поступает с расходом не более 6000 м³/ч, давлением не менее 1,8 кгс/см², температурой 14 - 18 °С. Применяется для нейтрализации серной кислоты на стадии оксимирования. Аммиак пожаровзрывоопасен, токсичен, ПДК 20 мг/м³, относится к 4 классу опасности. Аммиак вызывает острое раздражение слизистых оболочек глаза, носа, гортани. Опасность для жизни представляет наличие 350 - 700 мг/м³ аммиака в воздухе производственных помещений.

Циклогексаноксим с содержанием воды не более 5,0 % и анона не более 0,2 % поступает со стадии оксимирования на стадию двухступенчатой перегруппировки. Оксим белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде. T_{пл} = 80 °С, T_{кип} = 204 °С. Оксим пожаровзрывоопасен. Температура вспышки паров 82 °С, самовоспламенения 265 °С, пределы взрываемости пыли оксима в смеси с воздухом 61 - 80 % объемных,

токсичен, ПДК 10 мг/м³, относится к 3 классу опасности. Вызывает раздражение слизистых оболочек, кожи.

1.3 Технология оксимирования циклогексанона

Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.

Реакционная смесь после реактора 1 ст. разделяется в сепараторе 13 на органическую и водную фазы. Разделение происходит за счет разности плотностей раствора сульфата аммония и раствора оксима в аноне.

В колонне 11 происходит выделение из водной фазы оксима свежим циклогексаноном, который также вступает в реакцию с остаточным количеством ГАС. После чего полученный раствор, предварительно нагреваясь в подогревателе 2, направляется в колонну 10 для отпарки острым паром циклогексанона.

Отходящие с верха колонны и поступающие пары в форме конденсата в сепаратор 8, в котором происходит процесс его разделения на две части – водную и органическую. Органическая фаза, содержит в своём составе в себе циклогексанон, обратно возвращается на стадию оксимирования. Водный слой подаётся в колонну 10, куб которой идёт в цех сульфата аммония для дальнейшего выпаривания.

Органическая фаза сепаратора 13 поступает на вторую ступень оксимирования (реактор 3), на которую в то же время поступает свежий раствор ГАС и аммиак. Значение рН в реакторе имеет показатель , равным примерно 4.

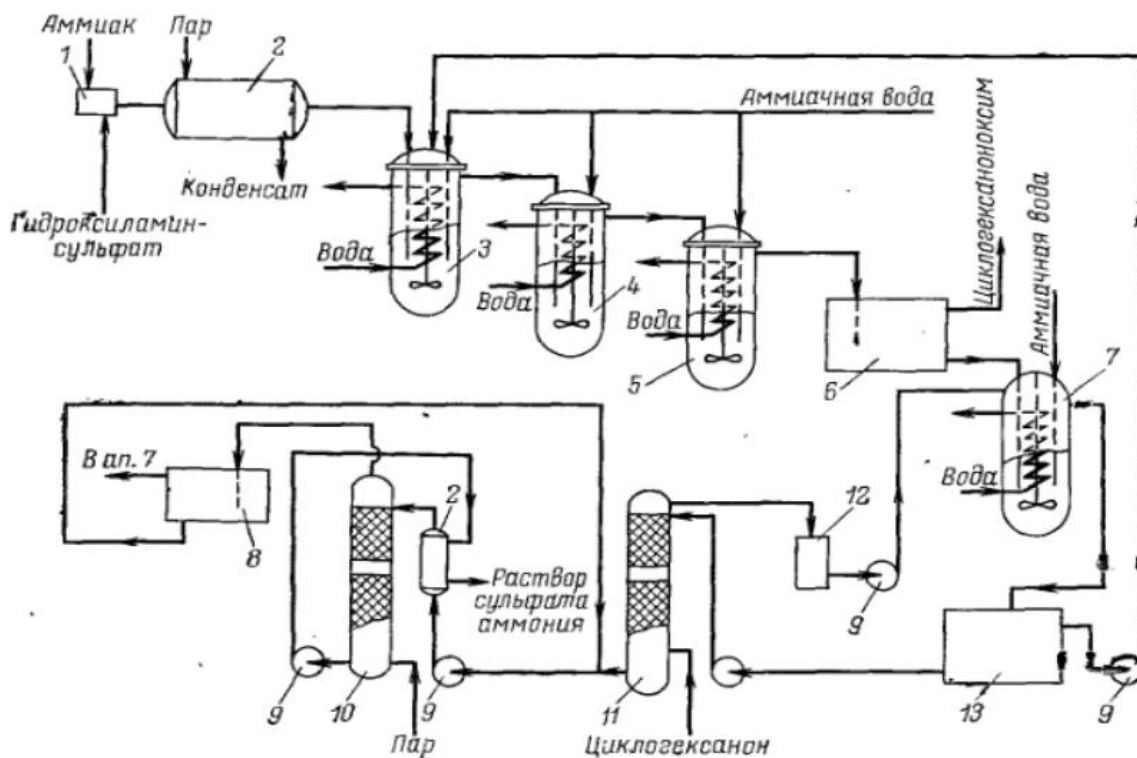


Рисунок 1 – Технологическая схема оксимирования циклогексанона:

1 – нейтрализатор, 2 – подогреватели, 3,4,5 – реакторы 2 ст. оксимирования, 6,8,13 – сепараторы, 7 – реактор 1 ст., 9 – насосы, 10 – отпарная колонна, 11 – экстрактивная колонна, 12 – сборник

В реакторах второй стадии оксимирования, а именно 3, 4, 5 осуществляется подача аммиачной воды для точного поддержания $pH = 4,5 - 5$. Температура процесса составляет $75-80^{\circ}C$.

После 5 реактора смесь для реагирования принимается сепаратором 6 для отщепления оксима циклогексанона. Верхний слой отделенного оксима в дальнейшем результате направляется на стадию перегруппировки, при том, что раствор сульфата аммония подается на первую стадию оксимирования [2].

1.3 Характеристика сырья и готовой продукции

Характеристики сырья процесса и образующегося продукта представлены в табл. 12. [8]

Таблица 2 – Сырье и продукты оксимирования

Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
1	2	3	4
3.1 Сырье			
Циклогексанон технический	Постоянный технологический регламент ТР- 22 Б получения циклогексанона цеха №22 производства капролактама. ГОСТ 24615-81 Настоящий технологический регламент	Согласно технологическому регламенту ТР- 22 Б Давление, не менее, МПа (кгс/см ²) Температура, не более, °С	Согласно технологическому регламенту ТР- 22 Б 0,23 (2,3) 45
Раствора гидроксиламин сульфата	Постоянный технологический регламент ТР-38 цеха получения гидроксиламин-сульфата производства капролактама. ТУ 2133-020-00205311-2001	Массовая доля гидроксиламинсульфата, не менее, г/дм ³ Массовая доля сульфата аммония, не более, г/дм ³ Массовая доля свободной серной кислоты, не более, г/дм ³ Расход, не более, м ³ /ч	275 20 35 50

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
Олеум улучшенный	ГОСТ 2184-77	<p>Массовая доля свободного серного ангидрида (SO₃), %</p> <p>Расход, не более, м³/ч</p> <p>Давление, не более, МПа (кгс/см²),</p> <p>Температура, не менее, °С</p>	<p>19-24</p> <p>13</p> <p>0,6 (6,0)</p> <p>10</p>
Аммиак газообразный	Технологический регламент ТР-35-2	<p>Давление, МПа (кгс/см²)</p> <p>Температура, не более, °С</p>	<p>0,125-0,2 (1,25-2,0)</p> <p>40</p>
Циклогексанонок сим после сборника 1/17 ₁	Настоящий технологический регламент	<p>Массовая доля воды, не более, %;</p> <p>Массовая доля циклогексанона, не более, %</p>	<p>5,0</p> <p>0,2</p>

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы

Технологическая схема процесса оксимирования ПАО «КуйбышевАзот» представлена на рис. 2. Спецификация оборудования и характеристика потоков представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Синтез оксима из циклогексанона согласно технологии, реализованной на ПАО «КуйбышевАзот», протекает по противоточной двухстадийной схеме в условиях нормального давления и повышенных температур. Для первой стадии процесса оксимирования температурный режим поддерживается в диапазоне от 45 до 55°C; для второй – от 70 до 85°C.

В результате имеет место быть следующая химическая реакция:



кДж/моль

В кислой среде циклогексаноноксим (оксим) находится в форме соединения с серной кислотой.

Технологическое оформление процесса оксимирования состоит из двух стадий, первая из которых соответствует взаимодействию избытка циклогексанона с раствором ГАС, вышедшим со второй стадии. Следующая ступень процесса – взаимодействие непрореагировавшего на первой стадии циклогексанона со свежим раствором сульфата гидроксиламина.

Смеситель 1, оснащенный перемешивающим устройством, предназначен для смешения потока циклогексанона со стадии его производства и раствором сернокислого аммония из разделителя 2. Образовавшийся поток направляется на стадию разделения в емкость 3. В результате разности плотностей присутствующих в смеси компонентов происходит отслойка органического слоя от водного. Органический слой занимает верхнее положение и включает в себя анон с примесями органического происхождения. Нерганический слой находится снизу и состоит из раствора сернокислого аммония и анона до 0,2 %.

Нижний слой сливается в емкость 4, из которой с помощью насоса 5 направляется на стадию отгонки анона.

Поток органического слоя с верха аппарата 3 направляется в реакционный узел процесса оксимирования (аппарат 6).

Еще одним потоком, поступающим в реакционный аппарат первой ступени, является раствор сернокислого аммония, содержащий в себе остаточное количество ГАС. Концентрация последнего в потоке не превышает 40 г/л.

Температурный режим процесса оксимирования на первой его стадии соответствует диапазону от 288 до 328 К. Давление соответствует атмосферному. В связи с образованием в процессе синтеза оксима серной кислоты, возникает необходимость контроля кислотности среды в реакторе. Требуемое значение pH, находящееся в диапазоне от 4,5 до 5,5, обеспечивается путем ввода в реакционную смесь газообразного аммиака.

Реакционная масса, выходящая с первой стадии процесса оксимирования, направляется на разделение в аппарат 2, где по аналогии с разделителем 3 происходит образование двух слоев. Оксимсодержащий слой с некоторым количеством непрореагировавшего циклонексана отводится с верха аппарата и насосом 13 подается на вторую стадию синтеза – в реактор 11.

Определенное количество раствора сульфата гидроксиламина (содержание ГАС более 275 г/дм³) направляется в аппарат 12, предназначенный для абсорбции органических компонентов из газовой смеси, поступающей с воздушных аппаратов 1-ой стадии процесса оксимирования. Абсорбер, оснащенный кольцами Рашига для лучшей степени извлечения органических соединений, представляет собой вертикальную цилиндрическую колонну.

Основное количество ГАС подается в реакционный аппарат 11.

Вторая стадия образования оксима осуществляется в реакционных аппаратах 11 и 16, установленных друг за другом.

Для поддержания требуемой кислотности среды (рН в пределах 4,5-5,5) путем нейтрализации образующейся кислоты в процессе оксимирования в аппарат 14 (фороксиматор) предусмотрен ввод газообразного аммиака.

Контактная масса из аппарата 11 направляется в реактор 16. Этот реакционный аппарат снабжен турбинной мешалкой и наружным змеевиком, необходимым для проведения реакции оксимирования в условиях температур 72-85°C. Давление в аппарате придерживается нормального значения.

Продукты оксимирования из реактора 16 подаются на разделение в аппарат 17. Разделение осуществляется за счет разных плотностей несмешивающихся фаз – органической (верхний слой) и неорганической (нижний слой). Целевой продукт – оксим – концентрируется в верхнем слое, а смесь сульфатов аммония и гидроксилamina – в нижнем.

Органический слой аппарата 17 отправляется на смешение с раствором сернокислого аммония (содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ около 40%), подающегося насосом 5 с температурой около 80°C от теплообменного аппарата 20. Образовавшаяся смесь поступает в реактор 19, оснащенный мешалкой и наружным обогревом. В качестве нагревающей жидкости в аппарате используется горячая вода.

Предусмотрена подача некоторого количества сульфата гидроксилamina с целью предотвращения реакций гидролиза и снижения количества циклогексанола в составе оксима.

Реакционная масса реактора 19 стекает в разделительную емкость 21, горизонтальная конструкция которого состоит из двух частей, разделенных перегородкой, необходимой для отделения органической фазы от неорганической.

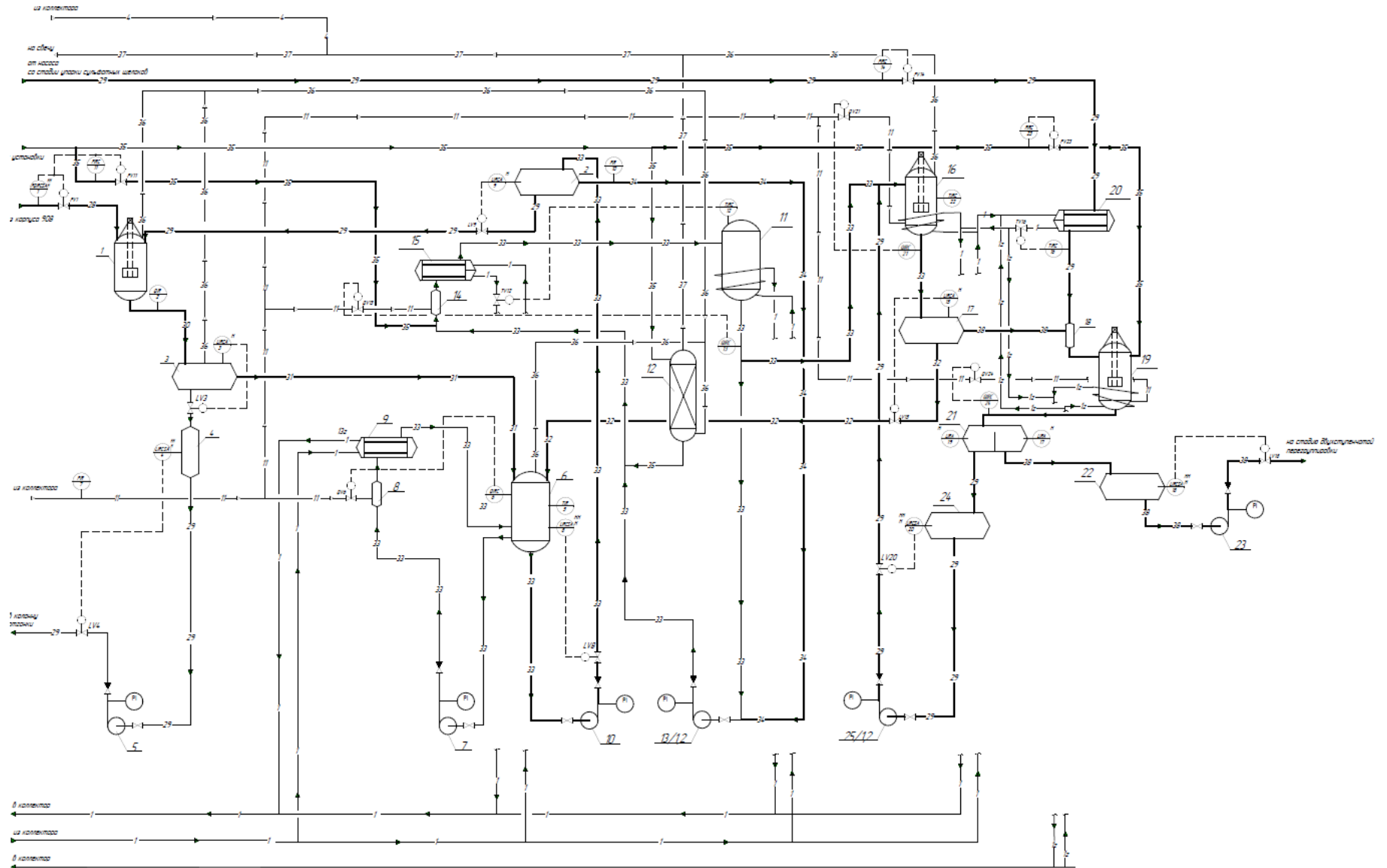


Рисунок 2 – Технология оксимирования ПАО «КуйбышевАзот»

Слой, содержащий в себе основное количество органических соединений, занимает верхнюю часть разделителя и, переливаясь во вторую часть аппарата 21 через перегородку, стекает в емкость 22. Неорганический слой направляется в аппарат 24, предназначенный для выделения из неорганической фазы стадии оксимирования раствор сульфата аммония, который затем насосом 25 выдвигается на стадию оксимирования – реактор 16.

Качество образованного оксима оказывает значительное влияние на стадию последующей перегруппировки оксима в капролактамы в среде олеума. Именно требованиями к качеству оксима объясняется организация процесса оксимирования в две стадии, в результате которых достигается максимальная конверсия анона в целевой продукт.

Сдвиг равновесия в процессе образования оксима в сторону целевых продуктов реакции значительно зависит от значения pH среды. Известно, что содержание циклогексанона в продуктах реакции в количестве 0,1 % осуществляется при величине pH равной 4,0-5,0. Однако, при превышении данного показателя отметки 5,8, ГАС подвергается интенсивному процессу деструкции с образованием летучих продуктов.

Так как реакция оксимирования протекает на границе раздела фаз, на ее скорость значительно влияет интенсивность перемешивания. Примеси, содержащиеся в аноне, растворе ГАС и аммиаке, влияют на качество оксима и в дальнейшем капролактама.

При выборе температуры процесса оксимирования необходимо иметь в виду, что циклогексанон в кислой среде при умеренно высоких температурах частично димеризуется. На первой ступени, при понижении температуры – менее 45 °С возникает опасность кристаллизации образовавшегося оксима. На второй ступени, работающей с избытком ГАС и температурой 72÷85 °С, можно не опасаться конденсации анона в той степени, как первой на ступени, где в избытке находится анон [8,9].

2.2 Аналитический контроль процесса

Аналитический контроль производства представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Аналитический контроль процесса оксимирования

Наименование стадии технологического процесса, место отбора проб	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля	Кто контролирует
Гидроксиламинсульфат до аппарата с мешалкой поз. 01/0170 Ап 1-1	массовая доля ГАС	не менее 275 г/дм ³	по требованию	ОТК
	массовая доля сульфата аммония	не более 20 г/дм ³	по требованию	ОТК
	массовая доля свободной серной кислоты	не более 35 г/дм ³	по требованию	ОТК
Реакционная смесь после реактора поз. 01/0050 Ап 1-2	рН раствора	3,0÷7,0	1 раз в смену	ОТК
Реакционная смесь после реактора поз. 01/0090 Ап 1-3	рН раствора	4,5÷5,5	по требованию	ОТК
Циклогексанон из корпуса 908 Ап 1-4	перманганатный индекс	не более 20	1 раз в смену	ОТК
	оптическая плотность	не более 0,1	1 раз в смену	ОТК
	сумма массовой доли летучих компонентов	не более 0,01 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля гептанона-2	не более 0,01 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля циклогексанола	не более 0,05 %	1 раз в смену	ОТК

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5
	массовая доля циклогексанона	не менее 99,9 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля тяжелых компонентов	не более 0,01 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля воды	не более 0,1 %	1 раз в смену	ОТК
Сульфат аммония из нижнего слоя емкости поз. 01/0080 в аппарат с мешалкой поз. 01/0200 Ап 1-5	массовая доля анона	Факультативно %	по требованию	ОТК
	массовая доля сульфата аммония	28÷30 %	по требованию	ОТК
	массовая доля ГАС	не более 0,25 %	по требованию	ОТК
	рН среды	4,5÷5,5	по требованию	ОТК
Раствор оксима в аноне из верхнего слоя поз. 01/0080 в реактор поз. 01/0090 Ап 1-6	массовая доля циклогексанона	50÷85 %	по требованию	ОТК
Циклогексаноноксим на стадии перегруппировки со всаса насосов поз. 01/0740 Ап 1-7	массовая доля циклогексанона	не более 0,2 %	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля воды	не более 5,0 %	1 раз в смену	ОТК
«Слабый» ГАС из нижней части емкости поз. 01/0160 в реактор 01/0050 Ап 1-8	рН раствора	4,5÷5,5	1 раз в смену	ОТК
	массовая концентрация ГАС	15÷40 г/дм ³	1 раз в смену	ОТК
	массовая доля сульфата аммония	28÷32 %	по требованию	ОТК
Сульфат аммония из емкости поз. 01/0180 (перед насосом поз. 01/0190) Ап 1-9	рН раствора	4,5÷5,5	1 раз в смену	ОТК

2.3 Безопасность и экологичность проекта

Циклогексанон (пимелинкетон или алициклический кетон) является маслянистой легко воспламеняющейся жидкостью с резким запахом ацетона и мяты. Смешивается с различными органическими растворителями. Является токсичным веществом. Опасен для центральной нервной системы, раздражает дыхательные пути, глаза, кожу, вызывает помутнение сознания. Является наркотиком. Пары циклогексанона при взаимодействии с воздухом образуют взрывоопасные соединения. Предел взрываемости в смеси с воздухом при 20°C и давлении 101,325 кПа от 1,3 до 9%. температура вспышки 40°C.[10]

Гидроксиламинсульфат- (ГАС) жидкость без цвета и запаха, обладающая коррозионными свойствами, по параметрам острой токсичности относится к умеренно опасным веществам - 3 класс. При температуре 170-172 градусов вещество разлагается. Продукты разложения ГАС окислы азота. Оказывает сильное раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки, вызывает химический ожог. Возможны кожные аллергические реакции. Не горюч и не взрывоопасен. ГАС не оказывает вредного влияния на окружающую среду (высоко стабильное вещество). [11, 12]

Сульфат аммония- Сульфат аммония - получают как побочный продукт в производстве капролактама. Сульфат аммония производится в виде бесцветных прозрачных кристаллов (белого порошка). Без запаха негорючее вещество. При нагревании до 235 градусов способно разлагаться с выделением аммиака и трехоксида серы. Температура плавления с полным разложением – 513 градусов [13]

Аммиак газообразный - при атмосферном давлении и температуре выше -33,4 °C находится в газообразном состоянии. Он не имеет цвета, но обладает резким характерным запахом нашатырного спирта. Плотность

газообразного аммиака составляет 0,823 кг/м³ (легкий газ). Газообразный аммиак - горючий газ с удельной теплотой сгорания 18 688 кДж/кг. Температура самовоспламенения I аммиака в стальной бомбе, обладающей каталитическим действием, равна 650 °С. Область воспламенения аммиачно-воздушной смеси находится в пределах 15-33,6 %. Минимальное взрывоопасное содержание кислорода 16,2 % об. Наиболее легко воспламеняемая аммиачно-воздушная смесь стехиометрической концентрации требует энергию зажигания 680 мДж. Давление взрыва такой смеси - 580 кПа. токсичен, по степени воздействия на организм человека относится к 4-му классу опасности. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе рабочей зоны ПДК з = 20 мг/м³, максимально разовая концентрация для населенных пунктов - 0,2 мг/м³. Порог восприятия обоняния не превышает 55 мг/м³. Концентрация аммиака С= 1500 мг/м³ (0,21 %) вызывает смертельный исход.[14]

Оксим циклогексанона - азотистый производный кетона: циклогексанона. Формула: С₆Н₁₀=NOH, молекулярная масса 113; t_{пл} = 890С; t_{кип} = 209,80С; растворимость в воде 1,3 %; t_{всп} = 820С. В концентрации 7800 мг/дм³ он сообщает воде водоемов запах в 1 балл, сохраняющийся долгое время. Циклогексаноноксим является слабым наркотиком, нарушает структуру гемоглобина. ПДК 10 мг/м³. Обладает характерными для оксимов химическими свойствами.[15]

На стадии оксимирования образуются щелочные сточные воды, которые относятся к концентрированным, содержащим в качестве загрязняющих веществ примеси, как органического, так и минерального происхождения. Характеристика сточных вод стадии оксимирования следующая:- рН=10.1-10.7;- ХПК 19,9-160,0 г О₂/л;- Содержание, г/л: сульфатов 0,24-69,3; азота аммонийного 9,5-51,3; сухого остатка 0,19-0,8; прокаленного остатка 0,19-0,8;

- Количество сточных вод 0,3-1,2 м³/1 т капролактама.

Обезвреживание сточных вод производства капролактама осуществляется сжиганием части из них в специальных циклонных печах и очисткой другой их части на биологических очистных сооружениях [16].

2.4 Способ модернизации процесса

В литературе [17] существует информация об организации процесса получения циклогексаноноксима с участие гидросиламин нитрата. Общая схема такого процесса представлена на рис. 3.



Рисунок 3 – Процесс проведения оксимирования с участие гидросиламин натрата

Натрат гидросиламина (ГАН) синтезируется каталитически из азотной кислоты и водорода и подается на стадию оксимирования. Общая формула представлен на рис. 4.

Такой процесс интересен тем, что помимо циклогексанона в процессе синтеза образуется аммиачная селитра, которая сама по себе ценна как удобрение.

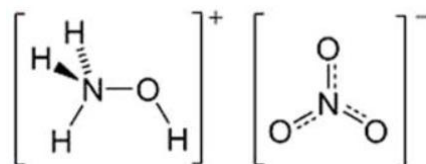


Рисунок 4 – Химическая формула ГАН

В данной работе предлагаем осуществить процесс оксимирования в совместном присутствии растворов ГАС и ГАН.

ГАН - это чрезвычайно гигроскопичное химическое вещество, доступное для коммерческого использования в чистых и бесцветных водных растворах. Твердая форма химиката была получена только в экстремальных лабораторных условиях. ГАН зачастую встречается в составе побочных продуктов при изготовлении синтетических волокон. Химические свойства ГАН очень похожа на ГАС.

Безопасные условия для использования и хранения ГАН могут быть обеспечены за счет контроля критических параметров - концентрации и соотношений реактивов, температуры, катализатора и давления.

Безопасное использование растворов ГАН или его растворов с азотной кислотой обеспечивается применением и хранением только разбавленных растворов. Растворы с низкой концентрацией ГАН и азотной кислоты в условиях низких температур могут быть стабильными в течение нескольких лет. Однако при длительном хранении концентрация в результате испарения может расти, что является причиной возникновения взрывов.

Экспериментальные данные показывают, что потенциальные автокаталитические реакции ГАН/растворов азотной кислоты увеличиваются по мере повышения температуры растворов. Даже растворы с низкими начальными концентрациями ГАН и азотной кислоты и отсутствием катализатора могут испытывать автокаталитические реакции при более высоких температурах.

До тех пор, пока концентрация ГАН ниже 2-3М, растворы не содержат достаточно энергии, чтобы вызвать высокое давление или взрывные реакции. в случае инициирования автокаталитической реакции разбавленные растворы менее 0,5М не имеют достаточно высокого содержания энергии (плотности энергии) для испарения значительной части присутствующей воды. вода, таким образом, действует для гашения реакции, тем самым значительно снижая ее эффект.

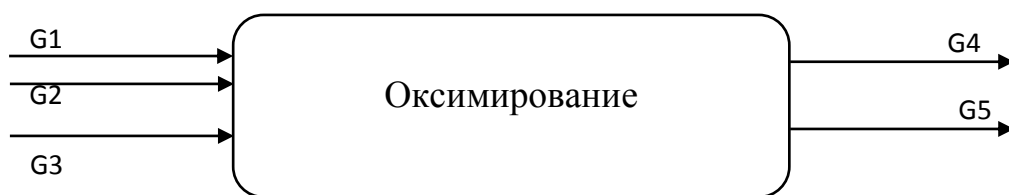
Предложенный способ использовать смесь растворов ГАС и ГАН позволит получаться раствор сульфата и нитрата аммония с заданными

соотношениями солей для приготовления удобрения нитрат-сульфат аммония.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс процесса

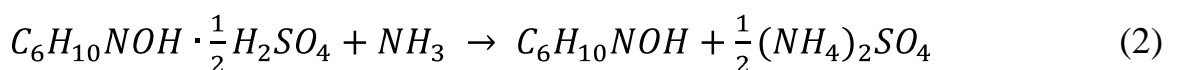
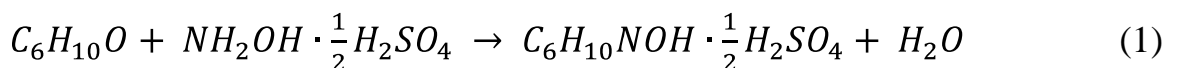
Для расчета материального баланса процесса оксимирования циклогексанона принимаем все реакционные аппараты этой стадии за один. Схема материальных потоков представлена на рис. 4.



G1 – циклогексанон, G2 – водный раствор ГАС, G3 – аммиак, G4 – верхний органический слой, G5 – нижний водный слой

Рисунок 4 – Схема материальных потоков реакторного узла установки оксимирования

Основные реакции, протекающие в процессе:



Исходные данные:

1. Производительность $\Pi=100$ тыс. т/год;
2. Состав водного слоя: 40% сульфата аммония; 0,2% ГАС; 0,3% оксима [8];
3. Органический слой содержит 4,5% воды [9];
4. Выход циклогексаноксима 99% от пропущенного циклогексанона;
5. Длительность капитального ремонта установки 8000 часов в году.

Часовая производительность по циклогексаноксиму:

$$G = \frac{\Pi}{\tau},$$

где Π – производительность установки, кг/год;

τ – время безостановочной работы установки, ч/год.

$$G = \frac{100000000}{8000} = 12500 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход оксима:

$$g_{\text{оксим}} = \frac{G}{M_{\text{оксим}}},$$

где $M_{\text{оксим}}$ – молярная масса оксима циклогексанона, кг/кмоль.

$$g_{\text{оксим}} = \frac{12500}{113} = 110,619 \text{ кмоль/ч}$$

Выход оксима составляет 99% от теоретически возможного. Тогда:

$$12500 — 99\%$$

$$x — 100\%,$$

где $x = G_{\text{оксим теор}}$ – расход оксима, соответствующий 100% выходу.

$$x = \frac{12500 \cdot 100}{99} = 12626,263 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход:

$$g_{\text{теор оксим}} = \frac{12626,263}{113} = 111,737 \text{ кмоль/ч}$$

Согласно уравнению на 1 моль оксима приходится 1 моль циклогексанона. Тогда:

$$g_{\text{анон}} = g_{\text{теор оксим}} = 111,737 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{анон}} = g_{\text{анон}} \cdot M_{\text{анон}} = 111,737 \cdot 98 = 10950,226 \text{ кг/ч}$$

Количество циклогексанона, вступившего в реакцию оксимирования:

$$g_{\text{анон}}^{\text{прореаг}} = g_{\text{оксим}} = 110,619 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{анон}}^{\text{прореаг}} = 110,619 \cdot 98 = 10840,662 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего анона:

$$G_{\text{анон}}^{\text{ост}} = G_{\text{анон}} - G_{\text{анон}}^{\text{прореаг}} = 10950,226 - 10840,662 = 109,564 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{анон}}^{\text{ост}} = \frac{109,564}{98} = 1,118 \text{ кмоль/ч}$$

Количество образовавшегося сульфата аммония (р-я 2):

$$g_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{g_{\text{оксим}}}{2}$$

$$g_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{110,619}{2} = 55,309 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 55,309 \cdot 132 = 7300,854 \text{ кг/ч}$$

Количество аммиака, необходимое для осуществления реакции (2):

$$g_{\text{NH}_3} = g_{\text{оксим}} = 110,619 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{NH}_3} = 110,619 \cdot 17 = 1880,576 \text{ кг/ч}$$

Количество воды, образующееся в результате реакции (1):

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = g_{\text{оксим}} = 110,619 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 110,619 \cdot 18 = 1991,142 \text{ кг/ч}$$

Необходимое количество ГАС:

$$g_{\text{ГАС}} = g_{\text{оксим}} = 110,619 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{ГАС}} = 110,619 \cdot 82 = 9070,758 \text{ кг/ч}$$

Основываясь на том, что весь сульфат аммония переходит в водный слой, рассчитаем его состав из пропорции:

$$7300,854 — 40\%$$

$$x — 0,2\%$$

$$y — 0,3\%$$

где x – содержание ГАС, кг/ч;

y – содержание оксима, кг/ч.

Состав водного слоя:

Сульфат аммония	7300,854 кг/ч или 55,309 кмоль/ч
ГАС	36,504 кг/ч или 0,445 кмоль/ч
Оксим	54,756 кг/ч или 0,485 кмоль/ч
Вода	10860,019 кг/ч или 603,334 кмоль/ч

Количество ГАС, поданное на оксимирование:

$$G_{\text{ГАС исх}} = 9070,758 + 36,504 = 9107,262 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{ГАС исх}} = \frac{9107,262}{82} = 111,064 \text{ кмоль/ч}$$

Количество оксима в органическом слое:

$$G_{\text{оксим о.с.}} = G_{\text{оксим}} - G_{\text{оксим в.с.}} = 12500 - 54,756 = 12445,244 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{оксим о.с.}} = \frac{12445,244}{113} = 110,135 \text{ кмоль/ч}$$

Состав органического слоя находим согласно данным о 4,5% содержания воды в нем:

$$G_{\text{оксим о.с.}} + G_{\text{анон ост}} = 12445,244 + 109,564 = 12554,808 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{вода о.с.}} = \frac{12554,808 \cdot 4,5}{95,5} = 591,588 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{вода о.с.}} = \frac{591,588}{18} = 32,87 \text{ кмоль/ч}$$

Количество вода, поступающее в составе раствора ГАС:

$$\begin{aligned} G_{\text{H}_2\text{O исх}} &= G_{\text{вода о.с.}} + G_{\text{вода в.с.}} - G_{\text{H}_2\text{O}} = 591,588 + 10860,019 - 1991,142 \\ &= 9460,465 \text{ кг/ч} \end{aligned}$$

$$g_{\text{H}_2\text{O исх}} = \frac{9460,465}{18} = 525,581 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в табл. 4.

Таблица 4 – Материальный баланс процесса

Статья прихода				Статья расхода			
Вещество:	кг/ч	кмоль/ч	%	Вещество:	кг/ч	кмоль/ч	%
Циклогексанон	10950,226	111,737	34,87	Верхний слой:			
Водный р-р ГАС:			0,00	Оксим	12445,244	110,135	39,64
ГАС	9107,262	111,064	29,01	Анон	109,564	1,118	0,35
вода	9460,465	525,581	30,13	Вода	591,588	32,87	1,88
Аммиак	1880,576	110,619	5,99	Нижний слой:			0,00
				Оксим	54,756	0,485	0,17
				Сульфат аммония	7300,854	55,309	23,25
				ГАС	36,504	0,445	0,12
				Вода	10860,019	603,334	34,59
Итого:	37377,4	1013,79	100,0		37377,4	947,085	100

3.2 Тепловой баланс реактора

Уравнение теплового баланса аппарата в общем виде:

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

где Q_1 - тепловой эффект химической реакции, кДж/ч;

Q_2 - тепловой поток реагентов на входе в реактор, кДж/ч;

Q_3 - тепловой поток реакционной смеси на выходе из реактора, кДж/ч;

Q_4 - теплопотери в окружающую среду, кДж/ч;

Q_5 - тепло вносимое теплоносителем, кДж/ч.



$$Q_1 = q \cdot g_{\text{оксим}}$$

где q – тепловой эффект образования одного моля вещества, кДж/кмоль;

$g_{\text{оксим}}$ – количество образовавшегося оксима в результате реакции, кмоль/ч.

$$Q_1 = 118000 \cdot 110,619 = 13053042 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло веществ, поступающих и покидающих реактор, рассчитывается по формуле:

$$Q = c \cdot g \cdot T,$$

где c – молярная теплоемкость вещества при данной температуре, кДж/кмоль·К;

g – мольный расход вещества, кмоль/ч;

T – температура вещества на входе в реактор, К.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам [10]:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

где a , b , c – коэффициенты.

Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Средние молярные теплоемкости веществ

Вещество	C_p при $T=323K$	C_p при $T=353K$
Анон	200,6	221,97
ГАС	195	197
Оксим	190	192,5
Аммиак	36,42	
Вода	75,25	75,51
Сульфат аммония	210	

На стадию оксимирования поступают с температурой 323К циклогексанон и аммиак; с температурой 353 К – раствор ГАС, т.к. процесс организован по противотоку. Водный слой покидает реактор оксимирования с температурой 323 К, органический – 353 К.

Результаты расчета физического тепла компонентов реакционной смеси при заданных температурах представлены в табл. 6.

Таблица 6– Расчет физического тепла сырья и продуктов реакции

Вещество	$T=323 K$			$T=353 K$		
	C_p , Дж/моль·К	g , кмоль/ч	Q_i , кДж/ч	C_p , Дж/моль·К	g , кмоль/ч	Q_i , кДж/ч
Анон	200,6	111,737	7239864,83	221,97	1,118	87601,35
ГАС	195	0,445	28028,325	197	111,064	7723501,62
Оксим	190	0,485	29764,450	192,5	110,135	7483948,59
Аммиак	36,42	110,619	1301284,31			
Вода	75,25	603,334	14664485,4	75,51	525,581+ 32,87	14009377,3 +876150,84
Сульфат аммония	210	55,309	3751609,47			

Физическое тепло, поступающее с компонентами сырья:

$$Q_2 = 7239864,83 + 1301284,31 + 7723501,62 + 14009377,3 \\ = 30274028,06 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло с продуктами реакции:

$$Q_3 = 28028,325 + 29764,450 + 14664485,4 + 3751609,47 + 87601,35 \\ + 7483948,59 + 876150,84 = 26921588,425 \text{ кДж/ч}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2$$

$$Q_{\text{пр}} = 13053042 + 30274028,06 = 43327070,06 \text{ кДж/ч}$$

Примем, что потери тепла процесса составляют 5%:

$$Q_4 = 0,05 \cdot Q_{\text{пр}}$$

$$Q_4 = 0,05 \cdot 43327070,06 = 2166353,503 \text{ кДж/ч}$$

Из уравнения теплового баланса найдем тепло, уносимое с теплоносителем для поддержания температурного режима процесса:

$$Q_5 = Q_{\text{пр}} - Q_3 - Q_4$$

$$Q_5 = 43327070,06 - 26921588,425 - 2166353,503 = 14239128,132 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 7.

Съем тепла реакции осуществляется водой, протекающей по змеевикам и рубашкам, которыми оборудованы реакторы. Количество воды, необходимой, для снятия избыточного тепла процесса:

$$G_{H_2O} = \frac{Q_5}{c_{p \text{ воды}} \cdot (t_{\text{кон}} - t_{\text{исх}})}$$

где $t_{\text{кон}}=75^\circ\text{C}$ – температура горячей воды;

$t_{\text{исх}}=20^\circ\text{C}$ – температура холодной воды.

$$G_{H_2O} = \frac{14239128,132}{4,17 \cdot (75 - 20)} = 62084,7 \text{ кг/ч}$$

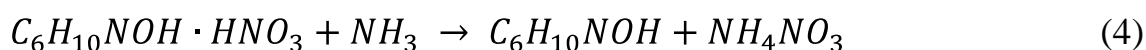
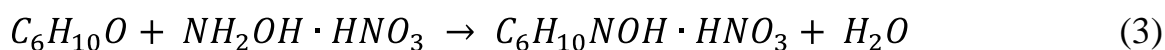
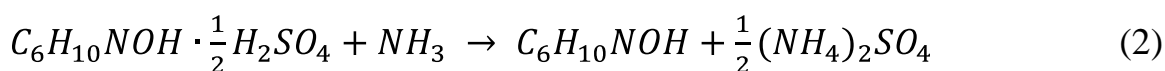
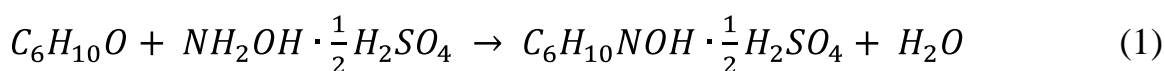
$$g_{H_2O} = \frac{62084,7}{18} = 3449,15 \text{ кмоль/ч}$$

Таблица 7 – Тепловой баланс

Статья прихода	кДж/ч	%	Статья расхода	кДж/ч	%
Тепловой эффект реакции, Q ₁	13053042	30,13	Физическое тепло продуктов, Q ₃	26921588,425	62,14
Физическое тепло реагентов, Q ₂	30274028,06	69,87	Потери тепла, Q ₄	2166353,503	5,00
			Отводимое тепло, Q ₅	14239128,132	32,86
Итого:	43327070,1	100,00	Итого:	43327070,1	100,00

3.3 Материальный баланс проектируемой установки

Основные реакции, протекающие в процессе:



Сульфат и нитрат ионы близки по своей реакционной способности.

Для проведения процесса оксимирования предложенным способом зададимся соотношением ГАС : ГАН в водном растворе. Примем мольное соотношение ГАС: ГАН равное 1 : 1.

Тогда:

Количество ГАС в исходном водном растворе:

$$g_{\text{ГАС}}^2 = \frac{111,064 \cdot 2}{2} = 55,532 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ГАС}}^2 = 55,532 \cdot 82 = 4553,624 \text{ кг/ч}$$

2. Количество ГАН:

$$g_{\text{ГАН}}^2 = \frac{111,064}{2} = 55,532 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ГАС}}^2 = 55,532 \cdot 96 = 5413,07 \text{ кг/ч}$$

3. Количество аммиачной селитры, образовавшейся в процессе при максимальной конверсии ГАН:

$$g_{\text{амс}}^5 = 55,532 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{амс}}^5 = 55,532 \cdot 80 = 4442,56 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в табл. 8.

Мольное соотношение сульфата аммония и нитрата аммония:

$$g_{\text{амс}}^5 : g_{\text{СА}}^5 = 55,532 : 55,309 = 1,004$$

Таким образом получен раствор солей сульфата и нитрата аммония, который может быть использован в производстве сульфат-нитрата аммония экзамену.

Таблица 8 – Материальный баланс проектируемой установки

Статья прихода				Статья расхода			
Вещество:	кг/ч	кмоль/ч	%	Вещество:	кг/ч	кмоль/ч	%
Циклогексанон	10950,226	111,737	31,43	Верхний слой:			
Водный р-р ГА:				Оксим	12445,244	110,135	34,73
ГАС	4553,624	55,532	13,07	Анон	109,564	1,118	0,31
ГАН	5413,07	55,532	15,5	Вода	591,588	32,87	1,65
вода	9460,465	525,581	27,16	Нижний слой:			
Аммиак	4457,704	110,619	12,79	Оксим	54,756	0,485	0,15
				Сульфат аммония	7300,854	55,309	20,37
				Аммиачная селитра	4442,56	55,532	30,504
				ГАС	30,504	0,445	0,09
				Вода	10860,019	603,334	30,31
Итого:	34835,089	859,001	100,0		34835,089	947,085	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические основы процесса оксимирования, в т.ч. кинетика, механизм и факторы, влияющие на показатели процесса;
2. Проведен патентный поиск по стадии оксимирования циклогексанона;
3. Рассмотрена действующая установка оксимирования циклогексанона растровом ГАС производства капролактама ПАО «Куйбышевазот»;
4. Предложен вариант модернизации стадии оксимирования путем ввода в реакционную смесь некоторого количества гидросиламин нитрата.
5. Результатом осуществления предлагаемой технологии станет получение дополнительного количества аммиачной селитры, которая находит широкое применение в качестве удобрения.
6. Предполагается, что за счет близкой по значению реакционной способности нитрат и сульфат ионов, селективность процесса по циклогексаноноксиму не снизится.
7. Произведены технологические расчеты, которые показали эффективность предлагаемого решения. Получено, что на 1 моль оксима, образуется около 0,5 моль аммиачной селитры. При этом выделяется смесь сульфата и нитрата аммония. Вы пришли и прошли.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Е.И. Бунеева, С.В. Пучков. Получение капролактама. Стадии оксимирования и перегруппировки/Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе. Кемерово, 2014.
2. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского.-М.: Химия, 1977. – 264 с.: ил.
3. Заявка ФРГ 2100034, 1971
4. Лупанов П.А. и др. // Химическая промышленность. 1975. – N2. – С.99.
5. Семенова Е.С., сб., “Научные основы подбора и производства катализаторов”, изд. СО АН СССР, г. Новосибирск, 1964, с. 401-416.
6. Guoqing LIU, Jian WU, He'anLUO. Ammoximation of Cyclohexanone to Cyclohexanone Oxime Catalyzed by Titanium Silicalite-1 Zeolite in Three-phase System. Chinese Journal of Chemical Engineering/Volume 20, Issue 5, October 2012, Pages 889-894
7. Патент РФ №23179777 “Установка оксимирования циклогексанона в производстве капролактама. Заявлен 17.01.2006
8. Инструкция ИРМ 37-2 аппаратчика оксимирования 5 разряда цеха №37 производства капролактама. ОАО «КуйбышевАзот», 2014.
9. Технологический регламент установки оксимирования циклогексанона ОАО «КуйбышевАзот», 2014.
10. Электронный ресурс: <https://ugreaktiv.ru/Tsiklogeksanon> - Циклогексанон.
11. Гидроксиламинсульфат- Технические условия ТУ 2133-020-00205311-2010
12. Fangfang Zhao, Kuiyi You, ChaoPeng. A simple and efficient approach for preparation of hydroxylamine sulfate from the acid-catalyzed hydrolysis reaction of cyclohexanone oxime. Chemical Engineering Journal/Volume 272, 15 July 2015, Pages 102-107.
13. Сульфат аммония -Технические условия ТУ 2181-060-00205311-2014.

14. Электронный ресурс: <http://prom-nadzor.ru/content/pozharo-i-vzryvoopasnost-ammiachnyh-obektov> – Технические требования аммиака.
15. 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.
16. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Изво Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
17. Arjan van Rooij, The Company that Changed Itself : R&D and the Transformations of DSM/ Amsterdam University Press, 2007.
18. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
19. ЭповаТ.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 9 с.
20. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
21. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 197 . Т.2. – 592 с.
22. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
23. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 197. – 576 с.