

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Усовершенствование стадии оксимирования циклогексанона в
технологии производства капролактама»
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студент группы ХТБз-1231

А.С. Уторгалиев

(подпись)

Руководитель: к.т.н., доцент

О.С. Авдякова

(подпись)

Консультант

(подпись)

Допустить к защите:

Заведующий кафедрой: д.х.н.,
профессор

Г.И. Остапенко

(подпись)

Тольятти 2017 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой _____ (Г.И. Остапенко)

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту: А.С. Уторгалиеву

1. Тема: УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТАДИИ ОКСИМИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

2. Срок сдачи студентом готовой работы 29 мая 2017 г.

3. Исходные данные к работе производство капролактама ОАО «Куйбышевазот»

4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов): Аналитическая часть. Обзор по теоретическим основам получения капролактама и процесса оксимирования. Основная часть – обоснование необходимости увеличения мощности установки оксимирования, расчет материального и теплового баланса, технологический расчет оборудования.

5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала (ориентировочный): Химизм процесса оксимирования. Базовая технологическая установка оксимирования. Проектируемая технологическая схема установки оксимирования. Общий вид основного аппарата. Общий вид вспомогательного аппарата. Таблица экономических расчетов.

6. Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов):

77 Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы

Заказчик _____

Руководитель _____ (Ф.И.О.)
(подпись, дата)

Задание принял к исполнению _____ (Ф.И.О.)

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа содержит 000 страниц, 00 таблиц.

Объектом исследования является предприятие ОАО «Куйбышазот»

Цель работы – совершенствование стадии оксимирования циклогексанона в производстве капролактама.

В литературном обзоре рассмотрены основные схемы получения капролактама базирующиеся на ароматическом сырье (толуол, бензол, фенол).

В основной части приведены характеристика используемого сырья и готовой продукции, описание технологической схемы процесса оксимирования циклогексанона. На основе произведенных расчетов материального и теплового балансов, расчета вспомогательного оборудования выбрано основное оборудование для технологического процесса.

Содержание

Введение	6
1 Аналитическая часть.....	7
1.1 Теоретические основы получения капролактама.....	7
1.2 Физико-химические основы процесса.....	15
1.3 Патентная часть.....	21
2. Основная часть.....	23
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	23
2.2 Описание технологической схемы.....	26
2.3 Материальный баланс.....	30
2.4 Энергетический баланс.....	36
2.5 Технологический расчет основного аппарата.....	40
2.6 Конструктивный расчет теплообменного аппарата.....	43
2.7 Подбор оборудования.....	48
Заключение	51
Список использованной литературы	52

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

Во всех методах промежуточным продуктом является оксим циклогексанона, кислотнокатализируемой изомеризацией которого получается капролактама.

Учитывая сказанное, огромное значение имеют промышленные методы производства оксима циклогексанона. Основные стадии в получение капролактама на основе циклогексанона включают в себя оксимирование циклогексанона сульфатом гидроксиламина с последующей изомеризацией полученного оксима циклогексанона в ϵ -капролактама по реакции Бекмана в среде олеума.

Предметом представленной работы является усовершенствование важнейшей стадии описанного процесса - стадии оксимирования циклогексанона.

Целью данной работы является модернизация установки оксимирования циклогексанона.

Работа является актуальной в связи с повышенным спросом на капролактама высшего сорта.

В рамках представленной работы решались следующие задачи:

1. Рассмотрение теоретических аспектов процесса оксимирования циклогексанона.
2. Выполнение расчетно-технологической части.
3. Расчет реактора оксимирования.
4. Расчет вспомогательного оборудования.

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Теоретические основы получения капролактама

Капролактама является ценным продуктом крупнотоннажного органического синтеза и занимает отдельное лидирующее место на мировом рынке.

Лактам ϵ -аминокапроновой кислоты (капролактама)—это белое кристаллическое вещество с ковалентным строением и сравнительно низкой температурой плавления ($69,2^{\circ}\text{C}$) —впервые было получено в 1899 г. немецким химиком-органиком О. Валлахом из гептандикарбановой кислоты [1]. На протяжении последующих лет это вещество представляло исключительно научный интерес для лабораторных исследований и не имело никакого практического применения. Отношение к данному веществу коренным образом изменилось после того, как в 1938 г. П. Шлак провел реакцию по полимеризации капролактама и установил, что из расплава полученного в ходе реакции вещества можно получать застывающие при охлаждении гибкие нити. Как отмечал Шлак из полученного полимера с легкостью вытягиваются очень тонкие нити толщиной в доли миллиметра [1]. Именно это открытие ознаменовало рождение вещества, которое с успехом можно использовать для производства полиамидных волокон [3].

Получение полиамидного волокна из капролактама дало толчок к поиску и разработке промышленных способов его производства. Основные технологические подходы к промышленному производству капролактама были разработаны в Германии, где уже в 1943 г. было организовано первое крупнотоннажное производство (по меркам того времени) промышленное производство капролактама мощностью 3,5 тыс. тон в год с использованием фенола в качестве исходного сырья [2].

В поисках эффективных методов переработки бензола в капролактама наибольшее внимание было уделено процессу жидкофазного окисления циклогексана, как основному источнику получения циклогексанона.

Именно эти исследования легли в основу промышленных технологий получения капролактама из бензола в таких странах как ФРГ, США, Нидерланды и Швейцария. В Советском союзе основные работы по разработке технологии окисления циклогексана в циклогексанон, а также разработку технологии его очистки и выделения проводил М. С. Фурман с сотрудниками [3].

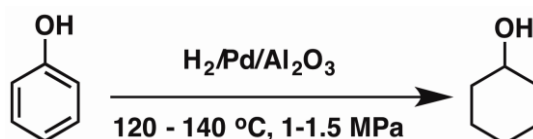
Наравне с разработкой технологических основ получения циклогексанона методами жидкофазного окисления велись поиски альтернативных подходов трансформации бензола в капролактамы. Например, американская фирма DuPont достаточно продолжительное время разрабатывала технологию получения капролактама на основе реакции жидкофазного нитрования циклогексана с последующим селективным восстановлением нитроциклогексана в оксим циклогексанона. Альтернативные работы по аналогичной схеме проводились и в Советском союзе. По методу японской фирмы Тогау, реализованному в промышленном масштабе оксим циклогексанона получается в ходе радикального нитрозирования циклогексана хлоридом нитрозила под действием жёсткого ультрафиолетового облучения.

Итальянская фирма Shia Viscosa разработала альтернативный метод промышленного получения капролактама базирующийся на толуоле в качестве исходной сырьевой базы. Основная цель которую преследовала компания это еще более расширить сырьевую базу производства капролактама, в частности, использовать огромные ресурсы получения толуола, в ходе промышленной ароматизации нефтей [1].

Также рядом исследователей были предприняты попытки по получения капролактама из неароматического сырья (ацетилен, бутан, фурфурол и др). Однако следует отметить, что результаты этих исследований оказались не обнадеживающими. В современной литературе описан ряд современных методов получения капролактама [17-21] основанных на современной органической химии. На сегодняшний день промышленное внедрение получили технологические схемы, основанные на использовании в качестве сырьевой базы ароматических углеводородов (бензол и толуол).

Например, технологический процесс основанный на феноле «фенольная схема» включает следующие стадии:

1. На первой стадии происходит процесс каталитического гидрирования фенола до циклогексонола и использованием в качестве катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Ni-CrAl}_2\text{O}_3$, при температуре 120-140 °С и давлении 1-1,5 МПа (либо в более жестких условиях, температура от 130 до 150 °С, давление водорода 1,5-2,5 МПа соответственно при использовании никель-хромовых каталитических систем)



2. На последующих стадиях циклогексанол подвергают каталитическому дегидрированию. Полученный кетон вводят в реакцию окимирования, обрабатывая циклогексанон избытком водного раствора сульфата гидроксилamina в присутствии основания (как правило раствором аммиака или щелочи) в широком диапазоне температур от 0 до 100 °С. Полученный оксим циклогексанона на завершающей стадии в ходе кислотнокатализируемой перегруппировки Бекмана превращают в капролактамы:



Схема, основанная на радикальном нитрозировании включает в себя получение циклогексана на основе каталитического гидрирования бензола с последующим фотохимическим нитрозированием циклогексана (данный технологический процесс также включает синтез нитрозилхлорида на основе нитрозилсерной кислоты). Финальная стадия в данной схеме также предусматривает кислотнокатализируемую изомеризацию оксима циклогексанона в капролактамы и его очистку. Реализация данной технологической схемы требует специального оборудования, например,

специальных мощных ламп-излучателей для фотохимического нитрозирования, а также высоких затрат электроэнергии и специальных дорогостоящих материалов, способных обеспечить работу оборудования в условиях сильноагрессивных сред.

Данная технология впервые была реализована в Японии. Но к сожалению, большинство фотохимических процессов пока не реализовано в промышленных масштабах, ввиду низкой избирательности и селективности фотохимических процессов и достаточно высоких затрат на производства данного типа.

Метод получения капролактама, где в качестве сырья используется толуол включает ряд стадий такие как:

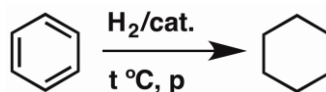
1. Высокотемпературное окисление толуола до бензойной кислоты при температуре 165°C в присутствии бензоата кобальта;
2. Гидрирование бензойной кислоты при температуре 170°C , давлении 1,4-1,5 МПа в присутствии 5%-ной взвеси Pd на мелкодисперсном угле до циклогексанкарбоновой кислоты;
3. Нитрозирование полученной кислоты под действием нитрозилсерной кислоты при умеренных температурах ($75-80^{\circ}\text{C}$)

Не все из описанных стадий этой схемы достаточно селективны, что в конечном итоге требует значительной очистки полученного капролактама. Суммарный выход капролактама в предложенной схеме в пересчете на толуол достигает 71 %. [4-5]

Как можно видеть из описанных технологических схем, получение капролактама включает стадию получения циклогексанона. Следует отметить, что последний можно получать и из анилина, однако использование этого подхода в реализации промышленных схем производства крайне ограничено.

Окислительная схема получения капролактама состоит из следующих стадий состоит из стадий:

1. Гидрирование бензола.



Гидрирование бензола водородом проводится в паровой фазе при давлении 18-20 атм, температуре – 125-250 °С на никель-хромовом катализаторе. Проводится свежим водородом и водородом, содержащимся в циркулирующем газе, а также отбросанным водородом.

Молярное соотношение водород:бензол равно восьми. Гидрирование бензола проводят в двух реакторах (первый реактор – трубчатого типа, второй – засыпной аппарат колонного типа).

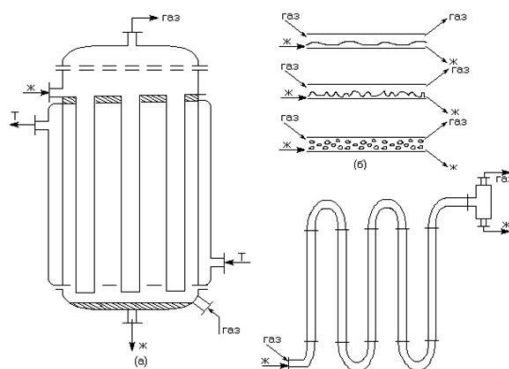


Рисунок 1-Реактор трубчатого типа

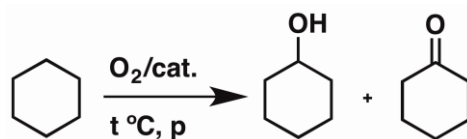
Для производства капролактама используют бензол каменноугольный и/или нефтяной, причем предпочтение отдают последнему, т.к. он практически не содержит тиофеновой серы, которая отравляет катализатор и которому нужна специальная очистка [6-7].

2. Окисления циклогексана

Включает следующие стадии:

- окисление циклогексана;
- нейтрализация продуктов окисления и отгонка циклогексана из органического слоя;
- абсорбция циклогексана из реакционных газов и газов дросселирования
- отгонка циклогексанона и циклогексанола из щелочных и кислых стоков

Окисление циклогексана происходит кислородом воздуха в присутствии катализатора – стеарата или нафтената кобальта при давлении – 7-9 атм и температуре – 148-160 °С. Реакция проходит с выделением тепла.



Образующийся оксидат состоит из циклогексанона, циклогексанола, циклогексана, кислот, гидроперекисей и эфиров. Продукты окисления окисляются легче чем циклогексан, поэтому степень превращения принимается низкой и составляет 3,5 – 5 %. Остальные 94 – 95 % циклогексана не подвергаются превращению. Непрореагировавший циклогексан отгоняется из реакционной смеси и посредством рециклинга вновь подвергают процессу окисления [8]. Соотношение циклогексанона к циклогексанолу составляет 1:2.

Реакционная смесь выходящая из реакторов окисления подвергается обработке водным раствором основания (NaOH), при этом происходят процессы нейтрализации кислот, разложения гидроперекисей, частичное омыление эфиров. Нейтрализация проходит при давлении 13-16,5 атм в жидкой фазе.

Процесс нейтрализации в технологической схемесовмещается с процессом гидролиза образовавшихся сложных эфиров и проводится последовательно в двух одинаковых нейтрализаторах (рисунок 2). Каждый из является двухсекционным. В первой секции, содержит мешалку с помощью которой осуществляется перемешивание водной и органической фазы, в другой секции происходит процесс разделения. Свежую порцию гидроксида натрия подают во второй аппарат по ходу движения оксидата, из него она поступает в первый нейтрализатор. Описанная противоточная схема способствует позволять использовать раствор щелочи наиболее эффективно для реакции нейтрализации. Водный сток, содержащий соли органических кислот, отводится из первого нейтрализатора на сжигание.

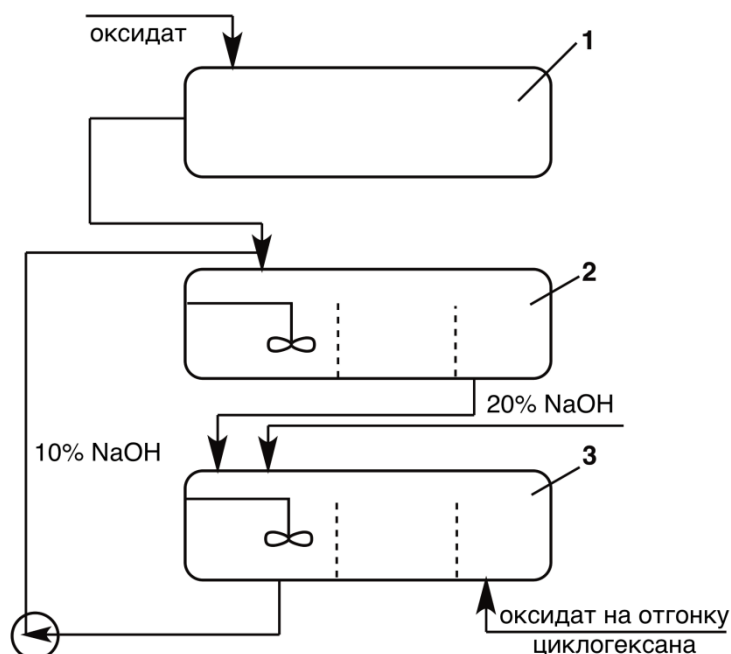


Рисунок 2 – Схема нейтрализации и гидролиза продуктов окисления
 1- разделительная емкость; 2-реактор гидролиза первой ступени; 3- реактор гидролиза второй ступени.

На стадии абсорбции циклогексана в качестве абсорбента используется смесь циклогексанона и циклогексанола, в котором хорошо растворяется циклогексан при низкой температуре.

Отработанный водно-щелочной и водно-кислотный слой содержит 5% циклогексанона и циклогексанола. Их извлекают отгонкой из ректификационной колонны при атмосферном давлении.

3. Разделение продуктов окисления циклогексана. Выделение циклогексанола и циклогексанона.

Разделение продуктов окисления осуществляется методом ректификации с предварительным омылением эфиров.

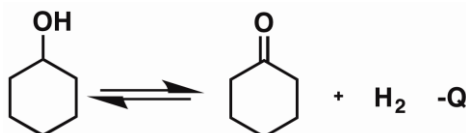
В продуктах окисления кроме целевых циклогексанона и циклогексанола содержится ряд побочных и промежуточных продуктов, в т.ч., циклогексиловые и дициклогексиловые эфиры моно- и дикарбоновых кислот, спирты, продукты конденсации циклогексанона и другие соединения. Поэтому

эти продукты как правило подвергаются гидролизу для повышения выхода циклогексилового спирта и уменьшения загрязнения целевого продукта.

Омыление эфиров осуществляется в двух каскаднорасположенных реакторах путём обработки продуктов окисления 25% раствором гидроксида натрия при атмосферном давлении и температуре 95 °С. В результате реакции омыления образуются соответствующие спирты и натриевые соли органических кислот.

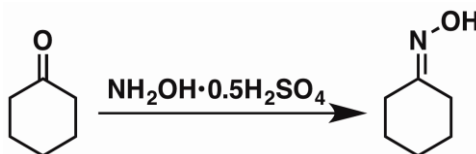
Смесь органических продуктов после омыления и отмывки солей разделяется путем многоступенчатой ректификации с целью получения циклогексанона – ректификата и циклогексанола – ректификата.

4. Дегидрирования циклогексанола в циклогексанон



Получение циклогексанона из циклогексанола заключается в каталитическом дегидрировании на цинк-хромовом катализаторе при температуре 350-400 °С с водяным паром. Реакция идет с поглощением тепла, которое подводится горячими дымовыми газами при циркуляции их помощью газодувки. Степень конверсии данного процесса достигает 70%.

5. Превращение циклогексанона в оксим



Стадия рассматривается далее.

6. Изомеризация оксима циклогексанона в капролактам

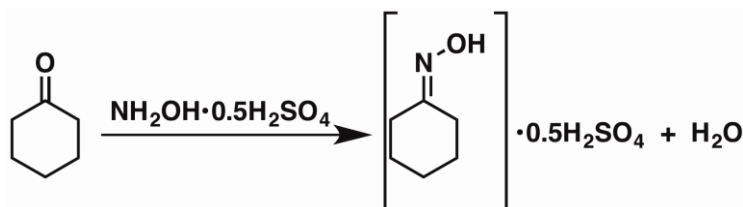
Данная стадия следует за рассмотренной ниже стадией.

1.2. Физико-химические основы процесса

Оксим циклогексана получают по реакции нуклеофильного присоединения слабого азотистого основания гидроксилamina к электрофильному циклогексанону. Впервые эта реакция была открыта немецким химиком-органиком Мейером в 1882 г. Учитывая низкую стабильность водных растворов гидроксилamina и особенность его промышленного получения в представленной реакции реакцию осуществляют между сульфатом гидроксилamina (ГАС) и циклогексаноном [1].

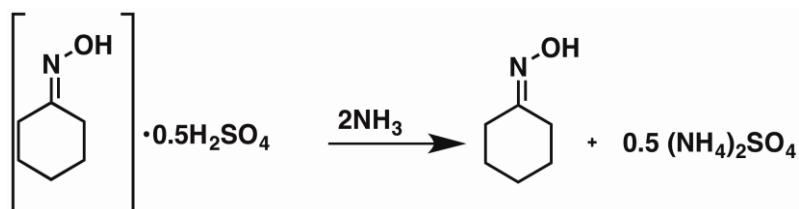
Процесс получения оксимирования в промышленности как правило проводят в реакторах снабженными мешалками турбинного типа по двухступенчатой противоточной схеме при атмосферном давлении и умеренных температурах (температура процесса на первой ступени 57 °С, на второй ступени 72-85 °С)

Реакцию получения оксима можно представить следующим уравнением:



В кислой среде оксим циклогексанона находится в виде гидросульфата в виду существенной основности атома азота входящего в оксимную группу.

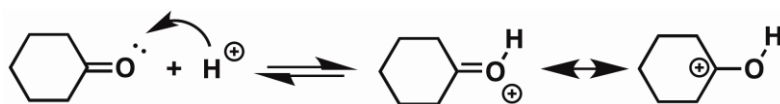
Так как кислая среда может служить катализатором гидролиза оксима, для смещения равновесия в сторону образования продукта в реакционную смесь вводят газообразных аммиак, который будучи более сильным основанием чем оксим, связывает серную кислоту с образованием оксима циклогексанона и сульфата аммония.



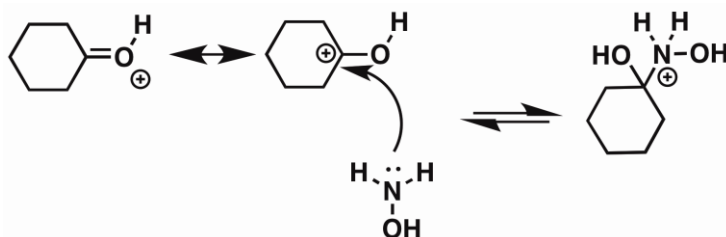
Газообразный аммиак вводится вместе с сульфатом гидроксилamina непосредственно в реакторы оксимирования для поддержания необходимо уровня pH-среды.

Химизм процесса можно представить в следующем виде:

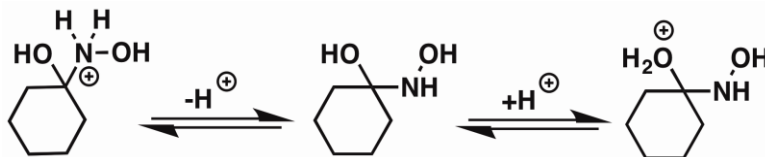
- На первой стадии происходит протонирование нуклеофильного атома кислорода карбонильной группы циклогексанона.



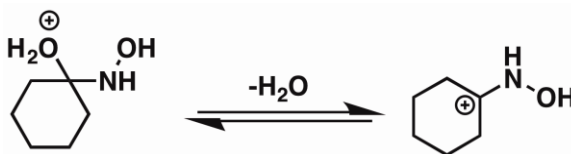
- На второй стадии протонированная форма циклогексанона ввиду повышенной электрофильности атома углерода подвергается нуклеофильной атаке атомом азота, входящего в гидроксилamin.



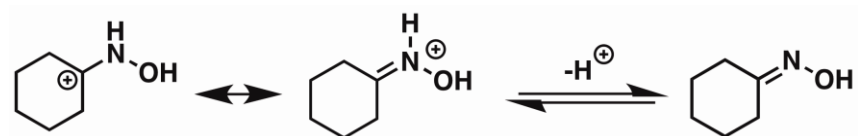
- Отщепление протона от атома азота с последующей атакой атома кислорода и формирование хорошо уходящей группы – молекулы воды.



- Отщепление хорошо уходящей группы (молекулы воды)



- Образование молекулы оксима посредством депротонирования катиона оксиминия.



Скоростью определяющей стадией процесса оксимирования циклогексанона является стадия нуклеофильного присоединения гидроксиламина к протонированной форме циклогексанона. Наивысшая скорость химической реакции достигается при максимальном значении произведения концентраций протонированного кетона и гидроксиламина.

На данный момент экспериментально получена следующая зависимость концентрации форм реагирующих субстратов от кислотности среды:

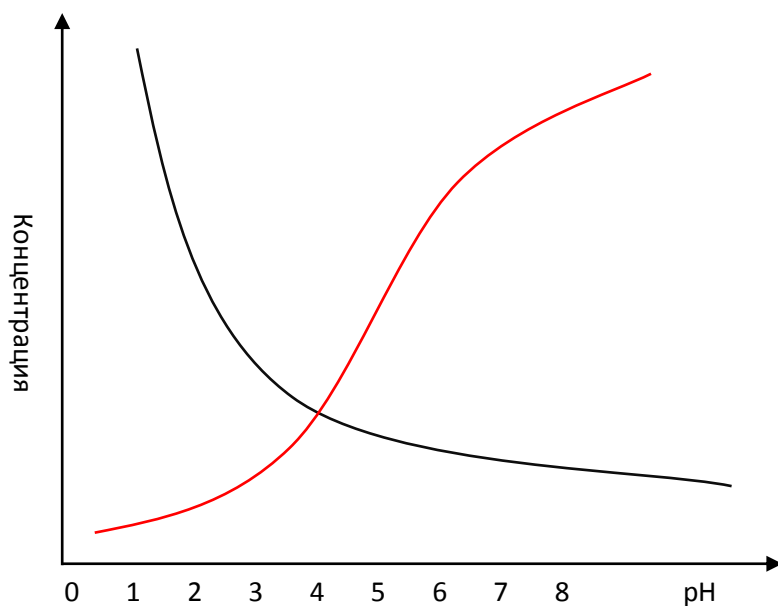


Рисунок 3 – График зависимости концентрации основных форм реагирующих веществ в процессе оксимирования от pH среды (черная - протонированная форма циклогексанона, красная - гидроксиламин основание).

Оптимальная кислотность среды для проведения процесса оксимирования является рН в диапазоне от 3,0 до 4,5. В реальном технологическом процессе реакцию оксимирования осуществляют при рН в диапазоне от 4,5 до 5,8.

Смещение равновесия реакции оксимирования циклогексанона в сторону образования оксима существенно зависит от кислотности среды. Показано, что при диапазоне рН=4÷5,8. При проведении оксимирования содержание непрореагировавшего циклогексанона в смеси составляет менее 0,1%.

Кроме того, повышенные значения рН (более 5,8) приводит к интенсивному процессу разложения сульфата гидроксиламина с образованием газообразных продуктов. Данный факт приводит не только к существенным потерям сульфата гидроксиламина но и осложняет процесс за счет влияния выделяющихся газов на раздел фаз реагирующих компонентов.

Так как реакция оксимирования протекает на границе раздела фаз реагирующих компонентов, скорость данного процесса очень сильно зависит от интенсивности их перемешивания.

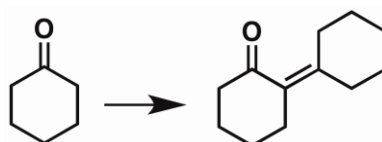
При проведении процесса оксимирования циклогексанона опережающим залогом успеха является достижение максимальной конверсии вводимого циклогексанона в соответствующий оксим. В случае наличия циклогексанона в качестве примеси в оксime в условиях последующей кислотной перегруппировки оксима в среде олеума, циклогексанон подвергается автоконденсации с образованием непредельных соединений. Эти соединения, попадая в продукт перегруппировки, значительно ухудшают качественные показатели капролактами. Дабы максимально увеличить степень превращения циклогексанона в оксим и загрязнения целевого продукта, процесс оксимирования осуществляется подвухступенчатой противоточной схеме.

Первая стадия предполагает создание избытка циклогексанона, вторая стадия создает избыток сульфата гидроксиламина.

На второй ступени процесса во избежание подавания циклогексанона в продукт реакции (оксим) создается 20 – 40%-ный мольный избыток сульфата гидроксиламина. В дальнейшем на первой ступени процесса

оксимирования избыточное количество сульфата гидроксиламина извлекается из раствора сульфата аммония.

При проведении процесса также необходимо учитывать особенность циклогексанона в кислой среде при умеренно высоких температурах подвергается альдольно-кетоновой конденсации с образованием 2-циклогексиденциклогексанона:



Принимая во внимание этот факт реакцию оксимирования на первой ступени, циклогексанон вводится с избытком, проводят при температуре от 50°C до 57°C. При этой температуре побочные реакции сведены к минимуму. Если реакции на первой ступени синтеза проводить при еще более низких температурах (менее 40 °C) то возникает опасность кристаллизации смеси циклогексанона и оксима циклогексанона в трубопроводах и оборудовании.

Температура реакции получения оксима на второй ступени синтеза находится в пределах от 72°C до 85°C. Нижний предел данного процесса определяется температурой кристаллизации оксима циклогексанона. Повышение температуры выше 90 °C неизбежно приводит к расходованию циклогексанона на образование серии побочных продуктов.

Протекание побочных реакций второй ступени удастся максимального минимизировать за счет введения в реакции 20-40% избытка сульфата гидроксиламина, так как скорость реакции образования оксима значительно более быстрая нежели скорость альдольно-кетоновой конденсации циклогексанона.

Наличие примесей в исходных реагентах могут значительно повлиять на процесс получения 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 циклогексанонезначительно увеличивает содержание летучих примесей(оснований) в капролактаме.

Из вышесказанного подберём технологический режим процесса оксимирования циклогексанона.

Таблица 1 – Технологический режим

№ п/п	Наименование стадии и потоков реагентов,номер позиции	Наименование параметров		
		Температура °С	Прочие показания	Параметры, значение некоторых определяет взрывоопасность процесса
1.	Реакционная смесь в реакторе поз. 1 ₁ *	Не более 57°С	рН среды 4,5-5,8	
2.	Реакционная смесь на выходе из реактора поз 1 ₁ *			
3.	Подача смеси сульфата аммония с гидроксиламинсульфатом в реактор поз. 1 ₂ *		Массовая доля ГАС,г/л 15-60	
4.	Реакционная смесь в реакторе поз. 1 ₂ *	72-85 °С		
5.	Реакционная смесь на выходе из реактора поз 1 ₂ *		рН среды 4,5-5,8	
6.	Реакционная смесь в реакторе поз. 1 ₃ *	72-85 °С		
7.	Раствор циклогексаноноксима в разделителе поз. 4 ₂ *		Массовая доля влаги-не более 5% Массовая доля циклогексанона- не более 0,2 %	
8	Уровень в емкости поз. 5*		20-80%	20-80%

1.3. Патентная часть

Для составления списка объектов интеллектуальной собственности, имеющих отношение к теме дипломной работы, был проведен просмотр бюллетеней патентного ведомства Российской Федерации “Изобретения” и рефератов Роспатент ФИПС– [9].

Все найденные аналоги представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Патентные аналоги

Номер документа	Название документа	Патенто-обладатель	Имя изобретателя
1	2	3	4
Патент РФ №2114826 Заявлен 18.07.1994	Способы очистки ξ - капролактама	ДСМ Н.В. (NL)	Марселлин Плехельм Герхард Тейерт, Теодор Альберт Ван Дер Кнап, Йоханнес Франсиск Хаверкорт
Патент РФ №2125556 Заявлен 26.09.1995	Способы получения капролактама	Индустрије Кемике Каффо С.п.А.	Пьетро Делогу, Иво Данта
Патент РФ №2317977 Заявлен 17.01.2006	Установка оксимирования циклогексанона в производстве капролактама	ОАО “КуйбышевАзот” Болдырев А.П. Огарков А.А. Ардамаков С.В. Лебедев П.В. Рюмин А.Н.	Болдырев А.П. Огарков А.А. Ардамаков С.В. Лебедев П.В. Рюмин А.Н.
Патент РФ №2366651 Заявлен 10.12.2007	Способ управления производством капролактама	ОАО “КуйбышевАзот” Болдырев А.П. Огарков А.А. Герасименко В.И. Ардамаков С.В.	Болдырев А.П. Огарков А.А. Герасименко В.И. Ардамаков С.В.

Исследуемая тема индексируется международной патентной классификацией по следующим классам: C07D201/16, C07D201/04, C07D201/10, C07D201/16, C07D201/08, C07D201/44

Таблица 3 – Назначение патентных аналогов

Номер документа	Назначение патента
Патент РФ №2114826	Способ очистки ξ -капролактама, который включает гидрогенизацию смеси вода- ϵ -капролактама водородом в присутствии катализатора гетерогенной гидрогенизации. Создание эффективного и безопасного способа очистки ϵ -капролактама
Патент РФ №2125556	Способ применения карбоновых кислот в перегруппировке Бекмана с олеумом кетоксимов в амиды для получения капролактама перегруппировкой циклогексанон-оксима в присутствии циклогексановой карбоновой кислоты. Повышение выхода конечного продукта.
Патент РФ №2317977	Технология процесса оксимирования циклогексанона в производстве капролактама. Повышение качества оксимирования циклогексаноноксима.
Патент РФ №2366651	Изобретение относится к способам получения капролактама и может найти применение при переработке бензола, фенола, циклогексана, циклогексанола, циклогексанона с последующим оксимированием, изомеризацией циклогексаноноксима и отгрузки капролактама потребителю. Повышение производительности и улучшение качества капролактама, а также расширение области применения.

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика сырья и готовой продукции

Циклогексанон – $C_6H_{10}O$ – бесцветная, маслянистая, легколетучая, легковоспламеняющаяся жидкость с ацетоново-мятным запахом. Основные требования к производству изложены в ГОСТ 24615-81 [13].

Таблица 4 – Характеристика циклогексанона

Наименование регламентируемого показателя	Норма
Плотность($t = 20^{\circ}C$)	948,8 кг/м ³
$T_{кип.}$	155,6 $^{\circ}C$
$T_{пл.}$	-40,2 $^{\circ}C$
$T_{всп.}$	40 $^{\circ}C$
$T_{самовоспл.}$	495 $^{\circ}C$
A	Не более 0,11
Массовая доля основного вещества	> 99,9%
ПДК	30 мг/м ³
$C_{взрываемости/воздух}$	1,3-9,0% (по объему)

Раствор сульфата гидроксиламина (ГАС) $NH_2OH \times 0.5H_2SO_4$ – бесцветная жидкость без запаха, не горюча, не взрывоопасна, обладает ярко выраженными коррозионными свойствами

Таблица 5 – Характеристика сульфата гидроксиламина

Наименование регламентируемого показателя	Норма
Плотность ($t = 40^{\circ}C$)	1273 кг/м ³
$T_{зам.}$	-25,5 $^{\circ}C$
ПДК	1 мг/м ³

Аммиак газообразный – NH_3 . Применяется для нейтрализации серной кислоты при оксимировании. С воздухом образует взрывоопасные смеси (пределы взрываемости 15-28 %). Плотность – $0,597 \text{ кг/м}^3$

Раствор сульфата аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – бесцветная, прозрачная жидкость, не токсичная.

Таблица 6 – Характеристика растворов сульфата аммония

Наименование регламентируемого показателя	Норма
Плотность 38% раствора	1227 кг/м^3
Массовая доля в растворе со стадии экстракции	38-42%
Массовая доля в растворе со стадии оксимирования	25-32%
$T_{\text{пл.}}$	513°C

При нагревании сульфата аммония до 235°C и выше он разлагается с выделением аммиака и серной кислоты.

Циклогексаноноксим (оксим) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH}$ – белое кристаллическое вещество, склонен к самовозгоранию. В воде плохо растворим.

Таблица 7 – Характеристика циклогексаноноксима

Наименование регламентируемого показателя	Норма
Плотность	981 кг/м^3
$T_{\text{кип.}}$	204°C
$T_{\text{пл.}}$	80°C
$T_{\text{всп.}}$	82°C
$T_{\text{сам.}}$	265°C
ПДК	10 мг/м^3

При перегревах и в отсутствии влаги разлагается со вспышкой. Для перегруппировки Бекмана применяется оксим циклогексана с содержанием воды не более 4,5 %, циклогексанона не более 0,2 %.

Вода обратная используется для охлаждения продуктов и полупродуктов в теплообменниках, с давлением 0,45-0,52 МПа (4,5-5,2 кгс/см²) и температурой не более 28 °С.

Вода горячая используется для обогрева трубопроводов, емкостей и т.д., с давлением 0,4-0,5 МПа (4-5 кгс/см²) и температурой 85-95°С.

Воздух КИПиА с давлением 0,4-0,7 МПа (4-7 кгс/см²), используется для систем питания КИПиА, не должен содержать масло, мехпримеси, с точкой росы не более минус 10°С.

Азот чистый газообразный (N₂) – инертный бесцветный газ, без запаха, цвета и вкуса, с давлением 0,6 МПа (6 кгс/см²), с содержанием кислорода не более 0,002% об. (20 ррт). Используется для пожаротушения и продувки оборудования, насосов, трубопроводов при подготовке к ремонту и выводу их из ремонта.

Пар водяной, давление 0,4-0,5 МПа (4-5 кгс/см²), с температурой 151-158°С используется для продувки аппаратов, насосов, трубопроводов.

Таблица 8- Качественная характеристика применяемых паров

Давление	Температура
2,0 МПа (20 кгс/см ²)	285-300°С
1,3 МПа (13 кгс/см ²)	270-280°С
1,55 МПа (15,5 кгс/см ²)	210 -220°С
1,0 МПа (10 кгс/см ²)	190-200°С
0,5 МПа (5,0 кгс/см ²)	180-185°С

Конденсат должен соответствовать следующим требованиям:

Таблица 9-Характеристика конденсата

Наименование регламентируемого показателя	норма
Железо	Не более 100 мкг/л
Жесткость	Не более 5,0 мкг/л
SiO ₂	Не более 150 мкг/л

Нефтепродукты	Не более 0,5 мг/л
Перманганатная окисляемость (ПО)	Не более 1 мг/л
pH	8,5-9,5
Щелочность бикарбонатная и карбонатная	Не более 85 мкг/кг
Электропроводность	Не более мксм/см ²

2.2. Описание технологической схемы

Стадия оксимирования циклогексанона осуществляется двухступенчато. На первой ступени технологического процесса реакция протекает при избытке циклогексанона в реакторе (поз. 1₁), температура оксимирования не более 57 °С. На второй ступени технологического процесса реакция оксимирования осуществляется с избытком сульфата гидроксиламина в реакторе (поз. 1₂) при температуре оксимирования от 72 до 85 °С.

Циклогексанон с конечной температурой, не превышающей 45 °С, поступает на насос (поз. 2₁) стадии оксимирования через соответствующий клапан.

Из сборника посредством насоса с участием узла автоматического регулирования циклогексанон подают на первую ступень стадии получения оксима в смесительное сопло (9₁). В это же смесительное сопло сборника (пз. 5) при помощи насоса (поз. 6) поступает раствор сульфата аммония, в состав которого входит непрореагировавший на 2-ой ступени оксимирования циклогексанона сульфат гидроксиламина. Уровень в сборнике (поз. 5) регулируется в автоматическом режиме, посредством изменения подачи низкоконцентрированного раствора сульфата гидроксиламина в смесительное сопло (поз. 9₁). В смесительном сопле сульфат гидроксиламина подвергает оксимированию циклогексанон, после чего реакцию смесь направляют

на насос (поз.) и далее через соответствующий смеситель направляют в сопло (9_{1,2}).

В сопле (поз. происходит нейтрализация серной кислоты, выделившейся в ходе реакции оксимирования циклогексанона в смесительном сопле (поз.), с помощью газообразного аммиака, который подается по трубопроводу от аммиачного коллектора, через вихревой расходомер.

Подача газообразного аммиака происходит в зависимости от уровня кислотности реакционной смеси, с помощью подачи основания (аммиака) поддерживается в пределах $\text{pH } 4,5 \div 5,8$, на первой ступени данный процесс регулируется автоматически с помощью узла регулирования. Контроль уровня pH осуществляется при помощи соответствующего прибора, расположенного

на линии выхода реакционной смеси из реактора (поз.) в разделительную ёмкость (поз. 4Б1. Расход газообразного аммиака замеряется вихревым расходомером поз.

Реакционная смесь после сопла (поз. 9Б2) охлаждается в холодильнике (поз.

) с помощью оборотной воды до температуры не превышающей 57°C . Далее смесь поступают в верхнюю часть реактора оксимирования

циклогексанона (поз.), где при интенсивном перемешивании непрореагировавший сульфат гидроксиламина вступает в реакцию с циклогексаноном.

Для снятия избыточного тепла и дополнительного перемешивания предусмотрен и включён в технологическую схему циркуляционный контур:

→ → → .

Продукты реакции оксимирования по переливному трубопроводу с

(поз.) поступают в разделительную ёмкость (поз. 4Т¹, где за счёт разности плотностей происходит разделение фаз смеси на два слоя: верхний органический слой, состоящий из циклогексанона и растворённого в нём оксима, и нижний неорганический слой представляющий из себя раствор сульфата аммония, с содержанием до 0,2 % непрореагировавшего циклогексанона. Уровень раздела фаз в разделителе (поз. 4Т¹ регулируется с помощью специальной воронки, установленной на линии отбора нижнего слоя.

Процесс получения оксима циклогексанона на второй второй ступени в реакторе (поз. 1Т² протекает при температуре от 72 до 85°C, посредством интенсивного перемешивания, атмосферном давлении и кислотности среды в пределах от 4,5 до 5,8.

Для более полного и равномерного протекания реакции, достаточного охлаждения массы реагирующих веществ используется циркуляционный

контур: → →→ .

Верхний слой содержащий раствор оксима в циклогексаноне с массовой долей до 50-85% из разделительной ёмкости (поз. 4Т¹ посредством самотёка через смотровой фонарь и ротаметр, поступает на всас насоса (поз. 2Т² циркуляционного контура второй ступени стадии оксимирования. В эту же линию подаётся сульфат гидроксиламина с содержанием последнего не менее 275 г на литр раствора. Расход раствора сульфата гидроксиламина регулируется автоматически с помощью клапана.

Необходимая температура реакционной смеси для обеспечения максимальной конверсии поддерживается узлом автоматического регулирования подачи оборотной воды в теплообменники (поз. 3.2).

регулирования подачей оборотной воды в теплообменники (поз. 3.2).

Образующаяся в результате реакции серная кислота нейтрализуется под действием газообразного аммиака, подаваемого в смесительное сопло (поз. 3.2).

на линии циркуляции перед теплообменниками (поз. 3.2), расход аммиака регулируется автоматически в зависимости от кислотности среды на выходе из теплообменника поз. 3.2 в реактор (поз. 1.2).

Для нагревания реакционной массы при пуске или охлаждения во время работы, реактор оксимиrowания (поз. 1.2). Снабжён змеевиком, в который подаётся водяной пар 5 кгс/см² или оборотная вода.

Реакционная смесь с реактора (поз. 1.2) самотёком поступает в нижнюю часть реактора (поз. 1.2), где при температуре от 72 до 85°C, атмосферном давлении и интенсивном перемешивании оставшийся циклогексанон оксимируется под действием сульфата гидроксиламина. Продукты реакции из реактора (поз. 1.2) по переливу самотёком поступают в разделительную ёмкость (поз. 4.2).

ёмкость (поз. 4.2), в которой оксим циклогексанона отделяется от раствора сульфата аммония за счёт разности плотностей.

Нижний слой с разделителя (поз. 4.2) раствор сульфата аммония направляется в сборник (поз. 5).

Верхний слой с разделителя (поз. 4.2) представляющий из себя оксим циклогексанона, содержащий до 0,2% циклогексанона и не более 5%

воды,самотёком поступает в сборник (поз.7¹),откуда насосом (поз.8^{Б1} подаётся в реактор (поз.1⁴). Сюда же подаётся раствор сульфата аммония с концентрацией 38-42% с установки доупаривания,охлаждённый оборотной водой до температуры от 72 до 85 °С в теплообменнике (поз.3^{Б4}. Расход раствора сульфата аммония регулируется автоматически прибором, клапан которого установлен на этой линии.

Сульфат аммония со стадии доупаривания нейтрализует газообразным аммиаком,через узел автоматического регулирования,также предусмотрена подача сульфата гидроксиламина,через вихревой расходомер,для взаимодействия непрореагировавшего циклогексанона в оксима циклогексанона. Сульфат гидроксиламина и газообразный аммиак,подаются в линию сульфата аммония до теплообменника (поз. 3⁴).

Смесь оксима и раствора сульфата аммония из реактора (поз. 1^{Б4} поступает

4 3

в разделительный сосуд (поз.4³). Нижний слой с разделителя (поз. — представляет из себя раствор сульфата аммония с массовой долей не более 40,5%-направляется в сборник (поз.5).

Верхний слой оксима циклогексанона с массовой долей влаги не более 4,5%-через переливную воронку самотёком поступает в ёмкость (поз.7⁴),а затем насосом (поз.8^{Б4} на стадию двухступенчатой перегруппировки.

Линия всаса насоса (поз.8⁴ смонтирована таким образом,чтобыпозволять через нижний дренажный вентиль ёмкости (поз.7^{Б4} выводить накопившуюся в течение 8-10 часов воду из ёмкости (поз.7⁴). Обогрев всаса и нагнетания насосов осуществляется водой нагретой до 90°С. Раствора сульфата аммония (нижний слой), с массовой долей 25-32%, с разделителя (поз.4^{Б1} через буферные ёмкости самотёком поступает в экстрактор.

2.3. Материальный баланс реакционного узла

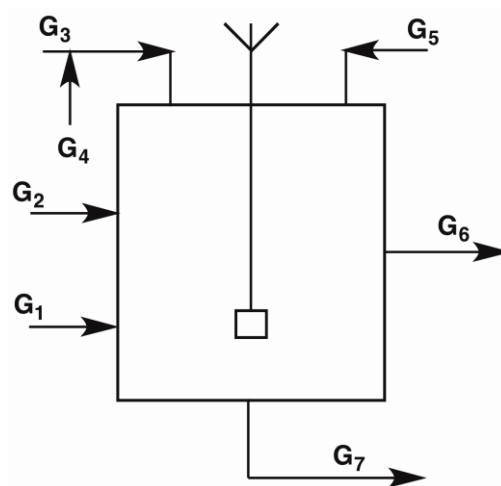


Рисунок 4 – Схема материальных потоков

G_1 – количество поданного раствора сульфата аммония, G_2 – количество поданного аммиака, G_3 -количество поданного циклогексанона, G_4 -количество поданного циклогексанона после отгонки, G_5 - количество поданного сульфата гидроксиламина, G_6 - продукты реакции оксимирования, G_7 -нижний слой.

$$G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 = G_6 + G_7$$

Исходные данные:

Производительность установки по оксиму циклогексанона в продуктах оксимирования: 95000 т/год оксима циклогексанона.

Аммиак-газообразный - 100%

Количество оксима в нижнем слое продуктов реакции составляет 1,024% мас. от оксима в верхнем слое.

Количество дней на капитальный ремонт=15

Таблица 10-Состав продуктов реакции

Состав	% масс						
	Циклогексанон , поступающий в реактор 1 ступени	Раствор сульфата аммония	Нижний слой	ГАС	Продукт ы реакции	Верхний слой продуктов реакции	Нижний слой продуктов реакции
Циклогексанон	92,14	-	0,32	-	-	-	-
Циклогексаноно ксим	0,74	0,23	0,16	-	18,26	94,85	0,23
Вода	7,11	71,03	71,40	72,90	58,50	4,8	71,03
ГАС	-	2,83	-	24,50	2,28	-	2,28
Сульфат аммония	-	25,85	28,06	1,30	20,83	-	25,85
Серная кислота	-	-	-	1,30	-	-	-
примеси	0,01	0,06	0,06	-	0,13	0,35	0,06

Расчет материального баланса

Производительность установки по оксиму циклогексанона

$$N = (95000 \times 1000) \div 8040 = 11309,524 \text{ кг/ч}$$

8040 часов – это количество часов без капитального ремонта

$$(365 - 30) \times 24 = 8400 \text{ ч}$$

Таблица 11 – Состав и количество продуктов оксимирования

Компонент	% масс.	Кг/ч
$C_6H_{10}NO$	94,85	11309,52
H_2O	4,8	572,33
Примеси	0,35	41,73
ИТОГО	100	11923,59

Количество оксима в нижнем слое продуктов оксимирования:

$$11815,92 \times 0,01024 = 115,81 \text{ кг/ч}$$

Количество полученного оксима:

$$121 + 11815,92 = 11425,33 \text{ кг/ч}$$

Таблица 12 – Состав и количество продуктов реакции

Компонент	% масс.	Кг/ч
$C_6H_{10}NO$	18,26	11425,33
$(NH_2OH)_2 \times H_2SO_4$	2,28	1426,60
$(NH_4)_2SO_4$	20,83	13033,39
H_2O	58,5	36603,61
Примеси	0,13	81,34
ИТОГО	100	62570,28

Количество нижнего слоя (поданный раствора сульфата аммония на оксимирование)

$$G_1 = 65371694 - 12457,48 = 50646,69 \text{ кг/ч}$$

Таблица 13 – Состав и количество нижнего слоя (раствор сульфата аммония)

Компонент	% масс.	Кг/ч
C ₆ H ₁₀ NO	0,23	116,49
(NH ₂ OH) ₂ ×H ₂ SO ₄	2,83	1433,30
(NH ₄) ₂ SO ₄	25,85	13092,17
H ₂ O	71,03	35974,35
Примеси	0,06	30,39
ИТОГО	100	50646,69

Расчет по уравнению реакции



Превращено циклогексанона 196 – 226

$m(\text{оксима циклогексанона})_{\text{прев}} = 11425,33 \text{ кг/ч}$

$m(\text{циклогексанона})_{\text{прев}} = (11936,92 \times 196) \div 226 = 9908 \text{ кг/ч}$

Превращено сульфата гидроксиламина

$m(\text{сульфата гидроксиламина})_{\text{прев}} = (11936,92 \times 164) \div 226 = 8290,95 \text{ кг/ч}$

Превращено аммиака

$G_2 = m(\text{аммиак}) = (11936,92 \times 34) \div 226 = 1718,86 \text{ кг/ч}$

Подано циклогексанона на оксимиrowание

$m(\text{циклогексанона})_{\text{под}} = m(\text{циклогексанона})_{\text{прев}} \div 0,984 = 10069,81 \text{ кг/ч}$

Таблица 14 – Состав и количество поданного в процессе оксимирования циклогексанона

Компонент	% масс.	Кг/ч
C ₆ H ₁₀ O	92,14	10069,81
C ₆ H ₁₀ NO	0,74	80,87
H ₂ O	7,11	777,04
Примеси	0,01	1,09
ИТОГО	100	10928,82

Остаточный циклогексанон в нижнем слое:

$$m(\text{циклогексанона})_{\text{ост}} = m(\text{циклогексанона})_{\text{под}} - m(\text{циклогексанона})_{\text{прев}} = 10520,7 - 10352,37 = 61,62 \text{ кг/ч}$$

Таблица 15 – Состав и количество нижнего неорганического слоя

Компонент	% масс.	Кг/ч
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	0,32	161,12
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}$	0,16	80,56
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	28,06	14127,95
H_2O	71,40	35949,23
Примеси	0,06	30,31
ИТОГО	100	50349,07

Подано сульфата гидроксиламина в процессе:

$$m(\text{сульфата гидроксиламина})_{\text{час}} = m(\text{сульфата гидроксиламина})_{\text{прев}} + m(\text{сульфата гидроксиламина})_{\text{под}} = 8662,19 + 1497,48 = 9724,25 \text{ кг/ч}$$

Таблица 16 – Состав и количество поданного в процессе сульфата гидроксиламина

Компонент	% масс.	Кг/ч
$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{SO}_4$	24,50	9724,25
H_2SO_4	1,30	515,98
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,30	515,98
H_2O	72,90	28934,61
ИТОГО	100	39690,82

Количество органического слоя после отгонки:

$$G_4 = G_6 + G_7 - (G_1 + G_2 + G_3 + G_5) = 9934,16 \text{ кг/ч}$$

Таблица 17 – Сводная таблица материального баланса

Приход		Расход	
Компонент	Кг/ч	Компонент	Кг/ч
Поданный раствор сульфата аммония	50646,69	Продукты реакции	62570,28
Поданный аммиак	1718,86		
Поданный сульфат гидроксиламина	39690,82	Нижний слой (неорганический)	50349,07
Поданный циклогексанон	10928,82		
Органический слой после отгонки	9934,16		
ИТОГО	112919,35	ИТОГО	112919,35

2.4. Энергетический баланс реактора

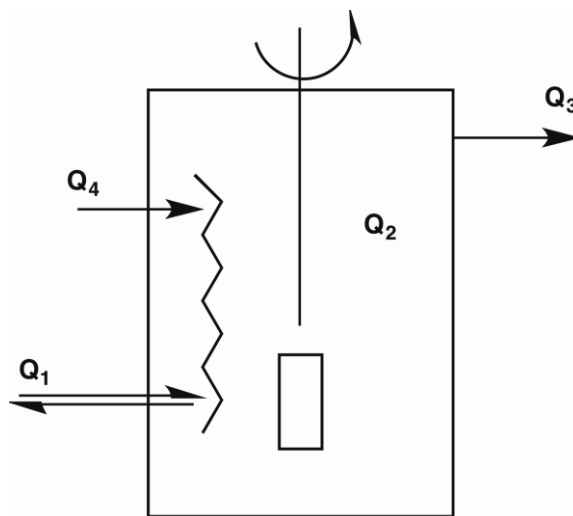


Рисунок 5 – Схема тепловых потоков

Q_1 – тепло поступающее с сырьем, Q_2 – тепло выделяющиеся в ходе химической реакции, Q_3 – тепло покидающее реактор вместе с продуктом, Q_4 – тепло поступающее с обратной водой.

Тепловой баланс можно выразить следующим равенством: $Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4$

Исходные данные для расчета теплового баланса:

Температура сырья на входе в реактор и продуктов на выходе из реактора – 57 °С, $\Delta H = 118$ Дж/моль

Расчет.

Приход тепла с сырьем реакции оксимирования описывается равенством: $Q_1 = Q_{1.1} + Q_{1.2} + Q_{1.3}$

Приход тепла с циклогексаном выражается следующим образом:

$$Q_{1.1} = m_{1.1} \times C_{1.1} \times t, (2.1)$$

где $m_{1.1}$ – масса поданного циклогексанона; $C_{1.1}$ – теплоемкость циклогексанона, t – температура циклогексанона

$$C_{1.1} = C_p \times 1000 \div M, (2.2)$$

где M – молярная масса циклогексанона; C_p – молярная теплоемкость циклогексанона

$$C_p = a + (b \times T) \times 1000 + c \times ((T \div 1000) \div 2), (2.3)$$

где а, b, с –коэффициенты общего уравнения (из справочника нефтехимика)
[14]

$$C_p = -106,3 + 794,1 \times (330 \div 1000) + (-492,7) \times (330 \div 1000) \times 2 = 102,09$$

Дж/моль×К

$$C_{1.1} = 102,09 \times 1000 \div 98 = 1041,70 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$$

$$m_{1.1} = (8413,38 + 7646,92) \div 3600 = 5,80 \text{ кг/с}$$

$$Q_{1.1} = 6,05 \times 1041,7 \times 57 = 344105,26 \text{ Вт}$$

Приход тепла с аммиаком выражается следующим образом:

$$Q_{1.2} = m_{1.2} \times C_{1.2} \times t$$

$$C_{1.2} = C_p \times 1000 \div M$$

$$C_p = a + b \times t + c \div T^2 = 29,8 + 25,48 \times 10^{-3} \times 330 + (-1,67 \times 10^{-5}) \div 330^2 = 36,7$$

Дж/моль×К

$$C_{1.2} = 36,7 \times 1000 \div 17 = 2158,8 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$$

$$m_{1.2} = 1795,82 \div 3600 = 0,48 \text{ кг/с}$$

$$Q_{1.2} = 0,5 \times 2158,8 \times 57 = 58752,20 \text{ Вт}$$

Приход тепла с сульфатом аммония выражается следующим образом:

$$Q_{1.3} = Q_{\text{сульфат аммония}} \times Q_{\text{вода}}$$

$$Q_{1.3} = m_{\text{сульфат аммония}} \times C_{\text{сульфат аммония}} \times t$$

$$C_{\text{сульфат аммония}} = C_p \times 1000 \div M$$

$$C_p = a + b \times t + c \div T^2$$

$$C_p = 7,78 + 10,62 \times 10^{-3} \times 330 + (5,98 \times 10^{-5}) \div 330^2 = 16,77 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$$

$$C_{\text{сульфат аммония}} = 16,77 \times 1000 \div 132 = 127 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$$

$$m_{\text{сульфат аммония}} = 13678,39 \div 3600 = 3,80 \text{ кг/с}$$

$$Q_{\text{сульфат аммония}} = 3,8 \times 127 \times 57 = 27508,20 \text{ Вт}$$

$$Q_{\text{воды}} = m_{\text{вода}} \times C_{\text{вода}} \times t$$

$$C_{\text{вода}} = C_p \times 1000 \div M$$

$$C_p = a + b \times t + c \div T^2$$

$$C_p = 30 + 10,17 \times 10^{-3} \times 330 + (0,33 \times 10^{-5}) \div 330^2 = 33,8 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$$

$$C_{\text{вода}} = 33,8 \times 1000 \div 18 = 1877,8 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$$

$$m_{\text{вода}} = 37558,9 \div 3600 = 10,43 \text{ кг/с}$$

$$Q_{\text{вода}} = 10,43 \times 1877,8 \times 57 = 1116694,95 \text{ Вт}$$

$$Q_{1.3} = Q_{\text{сульфат аммония}} \times Q_{\text{вода}} = 1144203,15 \text{ Вт}$$

$$Q_1 = Q_{1.1} + Q_{1.2} + Q_{1.3} = 1547060,61 \text{ Вт}$$

Приход тепла с вызванного протеканием реакции окисмирования выражается следующим образом:

$$Q_2 = (m \times 1000) \div (M \div 3600) \times \Delta H = (11815,92 \times 1000) \div (113 \div 3600) \div 118 = 3190138,89 \text{ Вт}$$

Общий приход тепла выражается следующим образом:

$$Q_{\text{приход}} = Q_1 + Q_2 = 4737199,51 \text{ Вт}$$

Расход тепла с продуктами реакции выражается следующим образом:

$$Q_3 = Q_{3.1} + Q_{3.2} + Q_{3.3}$$

Расход тепла с водой выражается следующим образом:

$$Q_{3.1} = m_{3.1} \times C_{3.1} \times t$$

$$C_{3.1} = C_p \times 1000 \div M$$

$$C_p = a + b \times t + c \div T^2 = 30 + 10,71 \times 10^{-3} \times 330 + (0,33 \times 10^{-5}) \times 330^2 = 33,8 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$$

$$C_{3.1} = C_p \times 1000 \div M = 33,8 \times 1000 \div 18 = 1877,8 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$$

$$m_{3.1} = 52603,5 \div 3600 = 14,61 \text{ кг/с}$$

$$Q_{3.1} = 14,61 \times 1877,8 \times 57 = 1563998,49 \text{ Вт}$$

Расход тепла с сульфатом аммония выражается следующим образом:

$$Q_{3.2} = m_{3.2} \times C_{3.2} \times t$$

$$C_{3.2} = C_p \times 1000 \div M$$

$$C_p = a + b \times t + c \div T^2 = 7,78 + 10,62 \times 10^{-3} \times 330 + (5,98 \times 10^5) \times 330^2 = 16,77$$

Дж/моль×К

$$C_{3,2} = C_p \times 1000 \div M = 16,77 \times 1000 \div 132 = 127 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$$

$$m_{3,2} = 14760,54 \div 3600 = 4,10 \text{ кг/с}$$

$$Q_{3,2} = 4,1 \times 127 \times 57 = 29680,99 \text{ Вт}$$

Расход тепла с циклогексаноном выражается следующим образом:

$$Q_{3,3} = m_{3,3} \times C_{3,3} \times t$$

$$C_{3,3} = C_p \times 1000 \div M$$

$$C_p = a + b \times t \div 1000 + c \div (T \div 1000)^2 = -106,3 + 794,1 (330 \div 10^{-3}) + (-497,7) \times (330 \div 1000)^2 = 102,9 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$$

$$C_{3,3} = C_p \times 1000 \div M = 102,9 \times 1000 \div 98 = 1041,7 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$$

$$m_{3,3} = 11418,17 \div 3600 = 3,17 \text{ кг/с}$$

$$Q_{3,3} = 3,17 \times 1041,7 \times 57 = 188326,54 \text{ Вт}$$

$$Q_3 = Q_{3,1} + Q_{3,2} + Q_{3,3} = 1782006,02 \text{ Вт}$$

Расход тепла с оборотной водой выражается следующим образом:

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 - Q_3 = 2955193,49 \text{ Вт}$$

Масса хладагента может быть найдена следующим образом:

$$m = Q_4 \div r \quad (2.4)$$

где r – теплота испарения воды

$$r = 44 \times 1000 \div 18 = 2444,44 \text{ Дж/кг, где } \Delta H \text{ (справочник нефтехимика) [14]}$$

$$m = 2955193,49 \div 419 \times 1000 = 7,05 \times 3600 = 25390,98 \text{ кг/ч}$$

Таблица 18 – Сводная таблица теплового баланса

Приход тепла, Вт		Расход тепла, Вт	
Тепло с сырьем	1547060,61	Тепло с оборотной водой	2955193,49
Тепло реакции	3190138,89	Тепло с продуктами реакции	1782006,02
ИТОГО	4737199,51	ИТОГО	4737199,51

2.5 Технологический расчет основного аппарата

Для высокого качества и выхода оксима циклогексанона необходим достаточно вместительный реактор с оптимальным режимом перемешивания. Для успешного решения данной задачи необходимо произвести соответствующий расчет объема химического реактора.

Объем необходимо сырья который поступает на вход в реактор можно представить следующим образом:

$$V_{i(\text{сырья})} = (m_{\text{сырья}} \times 22,4 \times T_{\text{сырья}} \times 0,1013) \div (273 \times P \times 3600 \times M), (2.5)$$

где $m_{\text{сырья}}$ = масса используемого сырья, $T_{\text{сырья}}$ = температура сырья подаваемого в реактор, M - молярная масса подаваемого компонента сырья

$$m_{\text{сырья}} = 112919,35 \text{ кг/ч}$$

Таблица 19 – Состав, молярная масса и доля каждого компонента в используемом сырье

Компонент	Молярная масса (M_i)	Массовая доля компонента (ω_i)
Циклогексанон	98,00	14,60
Органический слой	98,00	13,33
Аммиак	17,00	0,39
Сульфат аммония	132,00	91,34
ИТОГО		119,67

$$V_{i(\text{сырья})} = (112919,35 \times 22,4 \times 330 \times 0,1013) \div (273 \times 0,1 \times 3600 \times 119,665) = 7,19 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем продуктов реакции оксимирования циклогексанона на выходе из реактора может быть описан следующим образом:

$$V_{i(\text{продукта})} = (m_{\text{продукта}} \times 22,4 \times T_{\text{продукта}} \times 0,1013) \div (273 \times P \times 3600 \times M), (2.5)$$

$m_{\text{продукта}} = 112919,35 \text{ кг/ч}$, $T_{\text{продукта}} = 330 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$ – давление в химическом реакторе.

Таблица 20 – Состав, молярная масса и доля каждого компонента в продуктах реакции оксимирования циулогексанона

Компонент	Молярная масса (M_i)	Массовая доля компонента (ω_i)
Циклогексанон	98,00	13,23
Оксим циклогексанона	113,00	3,84
Сульфат аммония	132,00	30,36
Вода	18,00	10,80
Примеси	130,00	0,13
ИТОГО		58,36

$$V_{i(\text{продукта})} = (112919,35 \times 22,4 \times 330 \times 0,1013) \div (273 \times 0,1 \times 3600 \times 58,36) = 14,74 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{i(\text{средний})} = (7,19 + 14,74) \div 2 = 10,97 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Площадь сечения аппарата с учетом средней линейной скоростью $\omega = 1,3 \text{ м/с}$ может быть найдена следующим образом:

$$S = V_{i(\text{средний})} \div \omega = 10,97 / 1,3 = 8,44 \text{ м}^2 \quad (2.6)$$

Диаметр основного аппарата можно найти по формуле:

$$D = 1,13 \times \sqrt{8,44} = 3,28 \text{ м}$$

Принимаем диаметр используемого аппарата равный двум метрам (по сортаменту)

Толщина обечайки (в соответствии с ГОСТ 14249-81) находим как:

$$S_r = (P \times D) \div (2 \times [G] \times \varphi - P) \quad (2.8)$$

где P – давление в химическом реакторе, равное $0,1 \text{ МПа}$; $G = 152 \text{ Н/мм}^2$

$$S_r = (0,1 \times 2) \div (2 \times 152 \times 1 - 0,1) = 0,0002 \text{ мм}$$

$$S = S_r + S_k \quad (2.9)$$

где S_k – поправка на коррозию, равная 1 мм

$$S = 0,0002 + 1 = 1,0002 \text{ мм}$$

Толщина днища химического реактора может быть представлена следующим расчетом:

$$S_r = (P \times D) \div (2 \times [G] \times \varphi - P) = 0,001 \text{ мм}$$

$$S = S_r + S_k = 0,001 + 1 = 1,001 \text{ мм}$$

Диаметр входного штуцера химического реактора может быть представлен следующим расчетом:

$$d_{\text{входной}} = 1,13 \times \sqrt{(V_{i(\text{сырья})} \div \omega)} \quad (2.10)$$

где ω - скорость в трубах равная $35 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$d_{\text{входной}} = 1,13 \times \sqrt{(7,19 \div 35)} = 0,59 \text{ м}$$

Диаметр выходного штуцера химического реактора может быть представлен следующим расчетом:

$$d_{\text{выходной}} = 1,13 \times \sqrt{(V_{i(\text{продукт})} \div \omega)} \quad (2.10)$$

где ω - скорость в трубах равная $35 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$d_{\text{выходной}} = 1,13 \times \sqrt{(14,74 \div 35)} = 0,73 \text{ м}$$

Обобщенные характеристики основного аппарата.

Обобщая полученные данные расчётов выбираем реактор оксимирования циклогексанона со следующими базовыми характеристиками:

Диаметр химического реактора = 2000 мм

Общая высота химического реактора = 3935 мм

Температура стенки химического реактора = 373 К

Материал, из которого изготовлен реактор = 10X17H13M2T

Объем химического реактора = 10 м^3

Поверхность теплообмена змеевика = 30 м^2

Перемешивающее устройство – мешалка типа ГЕША

2.6 Расчет теплообменного аппарата (вспомогательного аппарата)

Согласно ранее произведенному расчету теплового баланса, количество теплоты которое необходимо выводить из системы оксимирования равняется 2955193,49 Вт

Согласно тепловому балансу уровень расхода холодного теплоносителя составляет $G_x = 7,05$ кг/с. Расход горящего теплоносителя с учетом количества циркулирующей смеси равен $G_r = 71,5$ кг/с

$$T_H = 55\text{ }^{\circ}\text{C}, T_K = 40\text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$t_H = 25\text{ }^{\circ}\text{C}, t_K = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Используемый теплообменник работает по типу противотока согласно следующей схеме:

$$55 \Rightarrow 40$$

$$35 \Leftarrow 25$$

$$\Delta t_{\text{б}} = 20, \Delta t_{\text{м}} = 15$$

Для определения ориентировочного значения поверхности теплопередачи [13] введем ориентировочное значение коэффициента теплопередачи на уровне 1200:

Принимая стандартное значение равное 175 м^2 определяем необходимое число труб:

$$\frac{n}{z} = \frac{4 \times G}{\pi \times d_{ai} \times \mu_{ni} \times R_e} \quad (2.12)$$

где z = число ходов по трубному пространству, $z = 4$

G – расход холодного теплоносителя, кг/с, $G = 7,05$ кг/с, $d = 22$ мм – внутренний диаметр труб (25×2мм)

μ_{ni} - вязкость смеси продуктов реакции,

$\mu_{ni} = 950 \times 10^{-7}$ Па×с (экспериментальные данные с завода)

Ориентировочное значение критерий Рейнольдса = 10000

$$n = \frac{4 \times 7,05}{3,14 \times 0,021 \times 950 \times 10^{-7} \times 10000} = 409 \text{ штук}$$

Используя данный с завода принимаем стандартный теплообменный аппарат со следующими характеристиками:

$$F = 140 \text{ м}^2$$

$$D = 1000 \text{ мм}$$

Размер трубки 25×2×3000 мм

Количество трубок – 754 штуки

На основании принятых данных для стандартного теплообменного аппарата определяем действительное значение критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{4 \times G \times z}{\pi \times d_{ai} \times \mu_{ni} \times n} \quad (2.13)$$

G – расход холодного теплоносителя, кг/с, $G = 7,05$ кг/с, $d = 0,021$ мм – внутренний диаметр труб (25×2мм), $z = 4$ (число ходов хладагента по трубкам)

$$Re = \frac{4 \times 7,05 \times 4}{3,14 \times 0,021 \times 754 \times 950 \times 10^{-7}} = 22210$$

На следующем этапе произведем расчет коэффициента теплоотдачи от реакционной смеси на пучке горизонтальных труб:

$$\alpha_2 = 2,02 \times \varepsilon \times \lambda_2 \times \sqrt[3]{\frac{\rho_2^2 \times l \times n}{\mu_2 \times G}} \quad (2.14)$$

где λ_2 - коэффициент теплопроводности равный $67,9 \times 10^{-2}$ Вт/м×К, ρ_2 - плотность смеси равная 1030 кг/м^3 (экспериментальное значение), l – длина труб равная 3 м, n – число труб равное 754, μ_2 - вязкость смеси 950×10^{-7} Па×с (экспериментальные данные с завода), G – расход циркулирующей смеси, кг/с, $G = 71,5$ кг/с, $\varepsilon = 0,6$ для $n > 100$

$$\alpha_2 = 2,02 \times 0,6 \times 67,9 \times 10^{-2} \times \sqrt[3]{\frac{1030^2 \times 3 \times 754}{950 \times 10^{-7} \times 71,5}} = 5443,47 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \times \text{К}$$

Далее произведём расчёт коэффициента теплоотдачи от охлаждающего вещества:

$$= 0,021 \text{ м}$$

$$\lambda_1 = 64,8 \times 10^{-2} \text{ Вт/м} \times \text{К из таблицы 39 [15]}$$

$$Nu = c \times \varepsilon \times R_e^{0,8}$$

где $c = 4,18 \times 10^3 \text{ Дж/кг} \times \text{К}$, $\varepsilon = 1$ из таблицы 4.5 [15]

$$Nu = c \times \varepsilon \times R_e^{0,8} = 4,18 \times 10^3 \times 1 \times 22210^{0,8} = 1694,75$$

$$\alpha_1 = \frac{64,8 \times 10^{-2} \times 1694,75}{0,021} = 5229,5$$

Сумму термических сопротивлений определим по формуле 2.16

где δ - термическое сопротивление стенки трубы, $\frac{1}{\alpha_1}$ - термическое сопротивление со стороны смеси продуктов, $\frac{1}{\alpha_2}$ - термическое сопротивление со стороны воды

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{5800} + \frac{1}{5000} = 0,000487 \text{ м}^2 \times \frac{\text{К}}{\text{Вт}} \quad (2.16)$$

На основании полученных расчетных данных определим коэффициент теплопередачи и требуемую поверхность теплопередачи.

$$K = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{5229,5} + 0,000487 + \frac{1}{5443,47} \right)^{-1}$$

На основании полученных данных оценим запас поверхности следующим образом:

Расчет толщины обечайки произведем по формуле (2.17)

$$S_R = \frac{p_p \times D}{2 \times \phi \times [\sigma] - p_p} \quad (2.17)$$

$$S \geq S_R + C$$

Где S_R – расчетная толщина обечайки, $p_p = 0,45$ МПа, D – внутренний диаметр аппарата, ϕ – коэффициент прочности сварного шва, $[\sigma]$ – допустимое напряжение (находим по таблице в зависимости от марки стали и температуры в аппарате)

$$S_R = \frac{0,45 \times 1000}{2 \times 1 \times 54 - 0,45} = 4,2 \text{ мм}$$

$$S \geq S_R + C = 4,2 + 1 + 0,8 = 6,0 \text{ мм}$$

Проверка

$$[D] = \frac{2 \times \phi \times [\sigma] \times (S - C)}{D + (S - C)} = \frac{2 \times 1 \times 54 \times 4,2}{1000 + 4,2} = 0,45 \text{ МПа}$$

По результатам расчетов принимаем исполнительную толщину обечайки равной 6,0 мм. Толщину боковых крышек теплообменника принимаем равной 6,0 мм. На основании сортамента выбранного стандартного теплообменного аппарата диаметр штуцеров принимается $D_{\text{вход}} = D_{\text{выход}} = 300$ мм.

По результатам расчета теплообменный аппарат, задействованный в процессе должен обладать следующими характеристиками.

Учитывая расчетные и заводские данные согласно ГОСТ (по сортаменту) принимаем теплообменный аппарат со следующими характеристиками:

Поверхность теплообмена – 140 м²

Диаметр обечайки внутренний – 1000,0 мм

Толщина обечайки – 6,0 мм

Длина теплообменного аппарата - 4125 мм

Число труб размером 25×2×3000 мм – 754 штуки,

Трубное пространство теплообменника характеризуется следующими параметрами:

Рабочее давление – 0,6 МПа

Рабочая температура – 35 °С

Рабочая среда – охлаждающая вода

Межтрубное пространство теплообменника характеризуется следующими параметрами:

Рабочее давление – 0,35МПа

Рабочая температура – 100 °С

Рабочая среда – реакционная смесь (циклогексанон, оксим циклогексанона, раствор сульфата аммония)

Материал – сталь X8CчNiMoTi 18.11 As

Диаметр входа и выхода реакционной смеси – 300 мм

Из конструктивного расчета теплообменного аппарата было решено, что с материально более выгодно установить, на первую ступень стадии оксимирования циклогексанона, один теплообменный аппарат с большей поверхностью теплообмена равной 175 м², так как большей выход тепла выделяется на второй ступени.

2.7. Подбор оборудования

К рассчитанному реактору оксимирования подбираем следующие оборудование приведенное в таблице 21

Таблица 21 – Подбор оборудования

Наименование оборудования	Технические характеристики
1	2
Насосы поз. 2 ₁₋₂	Тип КРС-150/425, Q=120-160 м ³ /час, Н=333 м ст.ж., № эл.дв=55 квт, J=1,2т/м ³ .Исполнение электродвигателя- взрывозащищённое, 1/118.1÷2-IEХ ПВТ4, 1/118.3-ЕХ 11С4. Среда: циклогексанон, циклогексаноноксим
Холодильник поз. 3 ₁	горизонтальный кожухотрубчатый теплообменный аппарат жесткого типа.F=175,0 м ² , d тр.=25*2 мм,Д=1000 мм,L=4378 мм. Межтрубное пространство: Р=2,5 кгс/см ² , Т=100°С Среда; втрубках-вода, в межтрубном пространстве-циклогексанон, циклогексаноноксим,раствор гидроксиламинсульфата.

Продолжение таблицы – 21

1	2
---	---

Холодильники поз. 3 ₂₋₄	<p>Поверхность теплообмена- 140 м², диаметр обечайки внутренний 1000 мм, толщина обечайки-6,0 мм, длина аппарата-3865мм, число труб-25×2×2500мм-736 шт,</p> <p>Трубно пространство:</p> <p>-рабочее давление-Р_{max}=0,25 Мпа</p> <p>-рабочая температура-Т_{max} +35°С,</p> <p>-рабочая среда-охлаждающая вода.</p> <p>Межтрубное пространство:</p> <p>-рабочее давление-Р_{max}=0,45 Мпа</p> <p>-рабочая температура-Т_{max} +98°С,</p> <p>Среда: реакционная смесь (циклогексанон, циклогексаноноксим, раствор сульфата аммония)</p> <p>Материал – сталь Х8С4NiMoTi 18.11.As.</p> <p>Диаметр входа и выхода реакционной смеси- 300 мм.</p>
Разделительные емкости поз.4 ₁₋₃	<p>Горизонтальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами.</p> <p>Снабжен разделительным устройством У=0,4 м³ и наружным змеевиком для нагрева Д=2000мм, Н=4095 мм, У=10 м³. Допустимые рабочие параметры аппарата: Р=атмосф., Т=100°С, змеевика: Р=5 кгс/ см², Т=200°С. Среда: в аппарате- циклогексаноноксим, раствор сульфата аммония, раствор гидроксиламинсульфата в змеевике пар.</p>
Насосы поз. 8 ₁₋₂	<p>Тип 1,5ХО-4Е-П, обогреваемый, Q=2,4 л/сек., Н=30 м ст. жидк. Т=85°С, р=0,984 т/м³, №эл. Дв. = 4 кВт.</p> <p>Исполнение электродвигателя- взрывозащищенное. Ср- а: циклогексаноноксим.</p>

Продолжение таблицы – 21

1	2
---	---

Сборник поз.5	Вертикальный цилиндрический аппарат с плоскими днищами, снабжен пьезометрической трубкой. $D=2400\text{ мм}$, $H=3867\text{ мм}$, $U=16,8\text{ м}^3$. Допустимые рабочие параметры: аппарата: $P=\text{атмосф.}$, $T=200^\circ\text{C}$. Среда: раствор сульфата аммония, раствор гидроксиламинсульфата.
Насос поз. 6	Тип КРС-1-40/180 СХ, $Q=14,8-21,0\text{ м}^3/\text{час}$, $H=33,6-30\text{ м ст.ж.}$ $N_{\text{эл.дв.}}=7,5\text{ кВт.}$, $T=90^\circ\text{C}$, $J=1,2\text{ т/м}^3$. Исполнение электродвигателя-взрывозащищённое. 1/37.11-3/510,1/37.2,4-ВЗГ.1/37.3-ЕХ 11 В4Т2. Среда: та аммония и гидроксиламинсульфата.
Сборник поз. 7 ₁₋₂	Вертикальный цилиндрический аппарат с плоскими днищами. Оборудован наружным нагревающим змеевиком. $F_{\text{зм.}}=36\text{ м}^3$. Допустимые рабочие параметры: аппарата: $P=\text{атмосф.}$, $T=100$ аппарата: $P=\text{атмосф.}$, $T=200^\circ\text{C}$, змеевика: $P=5\text{ кгс/см}^2$, $T=200$ аппарата: $P=\text{атмосф.}$, $T=200^\circ\text{C}$ Среда: в аппарате-циклогексанооксим, в змеевике пар.
Сопла поз. 9 ₁₋₃	Цилиндрическая труба с встроенным смесителем, состоящим из 2-х отбойных щитков $Q\ 55\text{ мм}$ и 4-х несущих захватов. $D=103\text{ мм}$, $H=890\text{ мм}$ Допустимые рабочие параметры: $P=2\text{ кгс/см}^2$, $T=100^\circ\text{C}$. Среда: циклогексанооксим, раствор сульфата аммония, циклогексанон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературном обзоре рассмотрены основные технологические схемы получения капролактама, базирующиеся на использование ароматического сырья. В частности детально рассмотрены фенольная, фотохимическая, толуольная и окислительная схемы.

Наибольшее практическое применение при производстве капролактама нашла окислительная схема которая состоит из серии последовательных стадий таких как каталитическое гидрирование бензола, окисление циклогексана, разделение продуктов окисления циклогексана с получением циклогексанона и циклогексилового спирта, последующее каталитическое дегидрирование циклогексилового спирта в кетон, оксимирование циклогексана и кислотно-катализируемая перегруппировка оксима в капролактамы.

В данной дипломной работе использовалась окислительная схема получения капролактама базирующаяся на бензоле ввиду большей доступности последнего и приемлемой цены исходного сырья.

В соответствующем разделе работы детально рассмотрены материальной и тепловой балансы установки оксимирования циклогексанона. Произведен конструктивный расчет реактора оксимирования и теплообменного аппарата.

Поставленные задачи по изученной теме решены в полном объеме.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского.-М.: Химия, 1977. – 264 с.: ил.
2. Фурман М.С. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М., ‘химия’, с. 96-97
3. Зильберман Е.Н. // Химическая промышленность. 1956.- №6.- С.408-415.
4. Лупанов П.А. и др. // Химическая промышленность. 1975. – №2. – С.99.
5. Лобарский Г.Д., Скаговский Ю.С., Хим. Пром., 1964, №9, с. 643-649.
6. Семенова Е.С., сб., “Научные основы подбора и производства катализаторов”, изд. СО АН СССР, г. Новосибирск, 1964, с. 401-416.
7. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: изд. МГУ, 1962.-302 с.
8. Патент РФ №23179777 “Установка оксимирования циклогексанона в производстве капролактама. Заявлен 17.01.2006
9. Павлов К.Ф. примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие для вузов/ К.Ф. Павлов, П.Г Романков, А.А. Носков; под ред чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова -Изд. 10-е, перераб. и доп.-Л.:Химия, 1987.-576с.: ил.
- 10.Мировская Б.М. и др., Хим.пром., 1974,№8, с. 573-577.
- 11.Санина Н.Л. и др., “Труды по химии и химической технологии” Горький, 1969, вып.2, с 183-187.
- 12.ГОСТ 24615-81. Циклогексанон технический. Технические условия.
- 13.Справочник нефтехимика:В двух томах./ Под ред. С.К. Огородникова.-Л.: Химия, 1978.-496 с.: ил.
- 14.Плановский А. И, В.М. Рамм,С.З. Коган Процессы и аппараты химической технологии. изд. 2-ое, доп. И перераб. – М.: Химия, 1962.
- 15.Флореа О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии/ О. Флореа, О. Смигельский под ред. С.З. Кагана-М.: Химия, 1971-419 с.ил
- 16.Технологический регламент химического цеха Тольяттинского ОАО “КуйбышевАзот”, 2000

- 17.K.H. Ouyang, C.W. Chen, A.N. Ko Synthesis of ϵ -Caprolactam from Cyclohexanone Oxime Using Zeolites H β , HZSM-5, and Alumina Pillared Montmorillonite. J. Chin. Chem. Soc., 2016, V.48, p. 137-144.
- 18.J.T. Bagdanoff, D.C. Behenna, J.L. Stockdill, B.M. Stoltz Enantioselective Synthesis of Caprolactam and Enone Precursors to the Heterocyclic DEFG Ring System of Zoanthanol. Eur. J. Org. Chem., 2016 V.2016, p. 2101-2104.
- 19.G. Dahlhoff, J.P.M. Niederer, W.F. Hoelderich ϵ -Caprolactam: new by-product free synthesis routes. Cat. Rev. Sci& Eng., 2007, p. 381-441.
- 20.C. Sattler, F.J. Muller, K.J. Riffelmann, J. Orther, K.H. Funken Concept and economic evaluation of an industrial synthesis of ϵ -caprolactam via solar photooxygenation of cyclohexane. J. Phys. VI France, 1999, V.9, p. 723-727.
- 21.J.S. Zhang, Y. Lu, K. Wang, G. Luo Novel One-Step Synthesis Process from Cyclohexanone to Caprolactam in Trifluoroacetic Acid. Ind. & Eng. Chem. Res. 2013, V.52, p. 6377-6381.