

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

На тему: «Оптимизация технологического процесса оксимирования  
циклогексанола производства полиамида на ПАО «КуйбышевАзот»»

Студент

М.С. Костюхин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, В.С. Писарева

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

Тольятти 2020

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа 42 с., 20 рисунков, 7 таблиц, использовано 25 источников

Объектом исследования является установка стадии оксимирования ПАО «КуйбышевАзот»

Цель бакалаврской работы- модернизация стадии оксимирования циклогексанона производства капролактама

В литературном обзоре рассмотрены теоретические основы стадии аммоксирования циклогексанона

Описана конструкция реактора – мешалки . Проведен расчет оптимальной работы

Описана технология аммоксирования циклогексанона , приведены характеристики сырья катализатора и основные параметры процесса

Проведены расчеты материального, теплового баланса

Выпускная квалификационная работы выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2010

## Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор .....	6
1.1 Существующие способы получения оксима циклогексанона.....	6
1.1.2 Аммоксимирования циклогексанона .....	9
1.2 Физико-химические основы процесса аммоксимирования циклогексанона.....	16
1.3 Характеристики сырья, материалов и продуктов процесса получения циклогексаноноксима .....	25
2 Технологическая часть .....	29
2.1 Предлагаемое техническое решение.....	29
2.2 Материальный баланс реактора аммоксимирования .....	31
2.3 Тепловой баланс процесса .....	37
2.4 Выбор и расчет реактора аммоксимирования.....	39
2.4.1 Выбор конструкции реактора аммоксимирования.....	39
2.4.2 Определение основных размеров реактора.....	42
Заключение .....	43
Список используемых источников.....	45

## Введение

Капролактама является одним из наиболее широко используемых химических промежуточных веществ. Большая часть производимого капролактама получается из циклогексана, хотя небольшое количество производится из фенола и толуола.

Наиболее распространенный процесс начинается с бензольного сырья, используемого для получения циклогексана, который, в свою очередь, окисляется до циклогексанона.

Реакция циклогексанона с гидроксиламином, полученным из аммиака, образует оксим циклогексана, который подвергается молекулярной перегруппировке до капролактама. Практически весь капролактама используется в полимерах нейлона 6 для производства волокон и пластмасс/пленок.

По прогнозам, мировой рынок капролактама достигнет 15,74 млрд. долл. к 2022 году. Растущая потребность в смолах и волокнах из нейлона 6 из-за расширения электротехнической промышленности Китая, привела к значительному увеличению спроса на этот продукт за последние несколько лет.

Ожидается, что рост автомобильной промышленности, особенно в странах с развивающейся экономикой - Китае, Бразилии и Индии, в сочетании с ростом располагаемого дохода потребителей увеличит спрос на инженерные пластмассы. Развитие текстильной промышленности также, как ожидается, приведет к высокому спросу на продукцию в течение прогнозируемых лет. Нейлон 6 применяется во многих областях, включая производство промышленных нитей, напольных покрытий, инженерных пластмасс и пленок. Ожидается, что рост в этих сегментах конечного использования увеличит спрос на продукцию, что в дальнейшем положительно скажется на росте отрасли в течение прогнозируемых лет.

Крупнейшим производителем капролактама в России является нефтехимическое предприятие ПАО «КуйбышевАзот».

Целью представленной выпускной квалификационной работы является оптимизации стадии синтеза циклогексаноноксима на установке производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот».

Задачи, поставленные в соответствии с целью работы:

1. Изучить существующие способы получения оксима циклогексанона;
2. Рассмотреть действующий процесс оксимирования на предприятии ПАО «КуйбышевАзот», привести описание технологической схемы процесса, рассмотреть основные характеристики сырья и продуктов;
3. Рассмотреть альтернативный метод синтеза оксима циклогексанона, заключающийся в аммоксимировании циклогексанона. Изучить физико-химические закономерности данного процесса, используемые катализаторы, предоставить описание технологической схемы и параметров процесса.
4. Предложить способ модернизации узла синтеза оксима циклогексанона;
5. Произвести расчеты материального и теплового балансов проектируемой стадии синтеза;
6. Подобрать основное оборудование процесса.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Существующие способы получения оксима циклогексанона

### 1.1.1 Оксимирование циклогексанона гидросиламинсульфатом

Альдегиды и кетоны способны взаимодействовать с гидросиламином. Именно эта реакция лежит в основе процесса оксимирования циклогексанона. Механизм процесса оксимирования кетонов представлен на рис. 1.

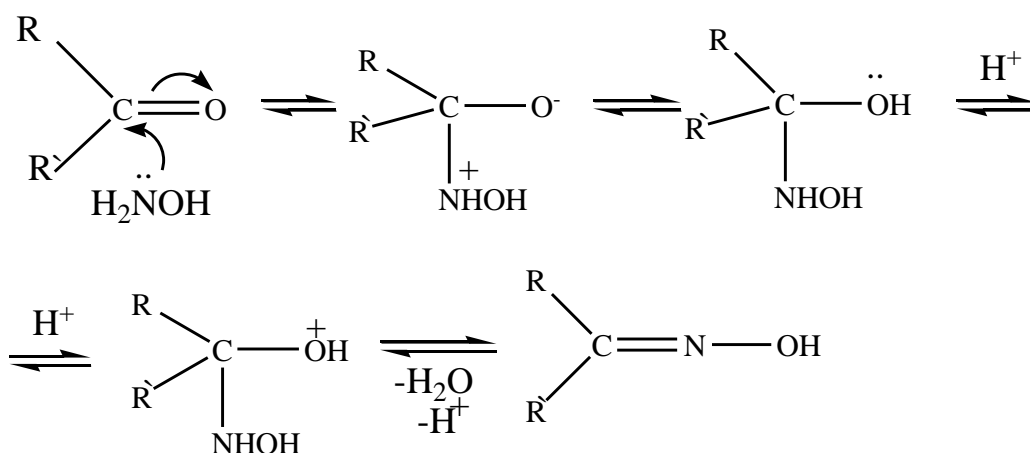


Рисунок 1 – Механизм процесса оксимирования

Параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход оксима циклогексанона:

- pH = 3 - 5,8;
- температура 40-80 °С;
- атмосферное давление;
- интенсивное перемешивание [1].

Чаще всего промышленная реализация процесса включает в себя две стадии оксимирования. Первая протекает в избытке кетона при температуре около 50 °С. При температуре процесса менее 40°С происходит кристаллизация смеси кетона с его оксимом, что отрицательно сказывается

на аппаратуре процесса, в т.ч. трубопроводах. рН процесса поддерживается не выше 5,8, т.к. повышение данного показателя влечет за собой разложение ГАС с образованием летучих продуктов.

Температура второй стадии реакции остаточного количества анона с ГАС составляет около 80°C. Для регулирования параметра рН = 4,5-5,5 на вторую стадию процесса подается газообразный аммиак [2].

Такая технология реализована на установке получения капролактама ПАО «КуйбышевАзот». Схема процесса представлена на рис. 2.

Аппарат с перемешивающим устройством поз. 1 предназначен для смешения циклогексанона и сульфата аммония из аппарата поз. 2. После смешения масса подается в разделительный аппарат поз. 3. В аппарате поз. 3 происходит расслоение органического и неорганического слоев, последний из которых через сборник поз. 4 насосом поз. 5 направляется на выделения циклогексанона, содержащимся в нем в количестве не более 0,2 % мас.

Верхний органический слой, а также водный раствор ГАС со второй стадии оксимирования подаются на реакцию в аппарат поз. 6. Образующаяся реакционная масса направляется на стадию разделения в разделительный аппарат поз. 2. Органический слой, содержащий целевой продукт и непрореагировавший кетон, направляется в реактор второй ступени поз. 11 с помощью насоса поз. 13.

Также в реактор поз. 11 подается свежий водный раствор ГАС.

Далее реакционная смесь направляется в реактор, снабженный перемешивающим устройством, поз. 16. после чего подается на разделение в разделительный аппарат поз. 17. Верхний органический слой аппарата поз 17 перетекает в аппарат поз. 18, где смешивается с 40% раствором сернокислового аммония, и далее следует в реакционный аппарат поз. 19.

Аппарат поз. 19 предназначен для проведения реакции гидролиза. Схемой предусмотрена подача некоторого количества ГАС в реактор поз. 19.

Далее реакционная смесь направляется на стадии разделения и выделения циклогексаноноксима [3].

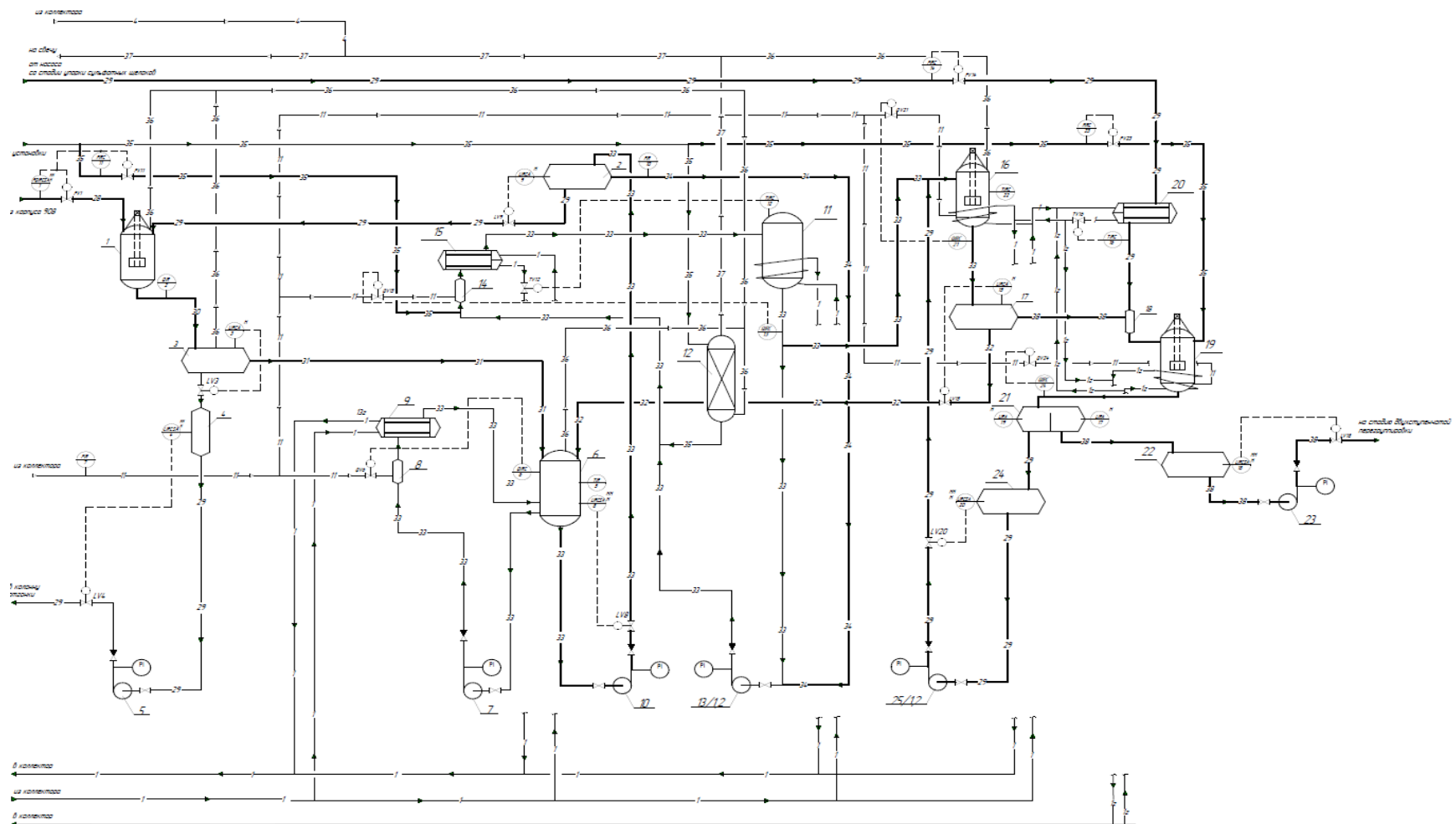


Рисунок 2 – Технология оксимирования ПАО «КуйбышевАзот»



### 1.1.2 Аммоксимирования циклогексанона

Основной реакцией аммоксимирования является взаимодействие циклогексанона с перекисью водорода и аммиаком в присутствии гетерогенного катализатора в жидкой среде органического растворителя (чаще трет-бутилового спирта). Основная реакция процесса представлена на рис. 3.

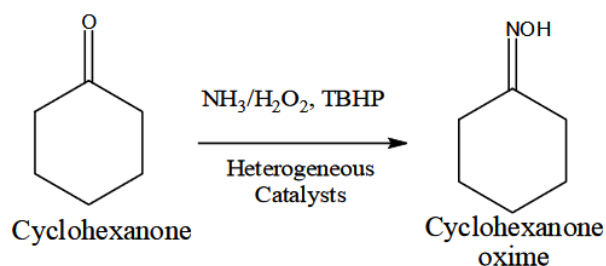


Рисунок 3 – Получение циклогексаноноксима аммоксимированием

Возможные побочные реакции процесса представлены ниже [4].

В присутствии кислотных катализаторов возможна самоконденсация циклогексанона. Продукты конденсации представлены изомерной смесью, а именно 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанона, циклогексилиденциклогексанона и 2-циклогексенилциклогексанона (рис. 4).

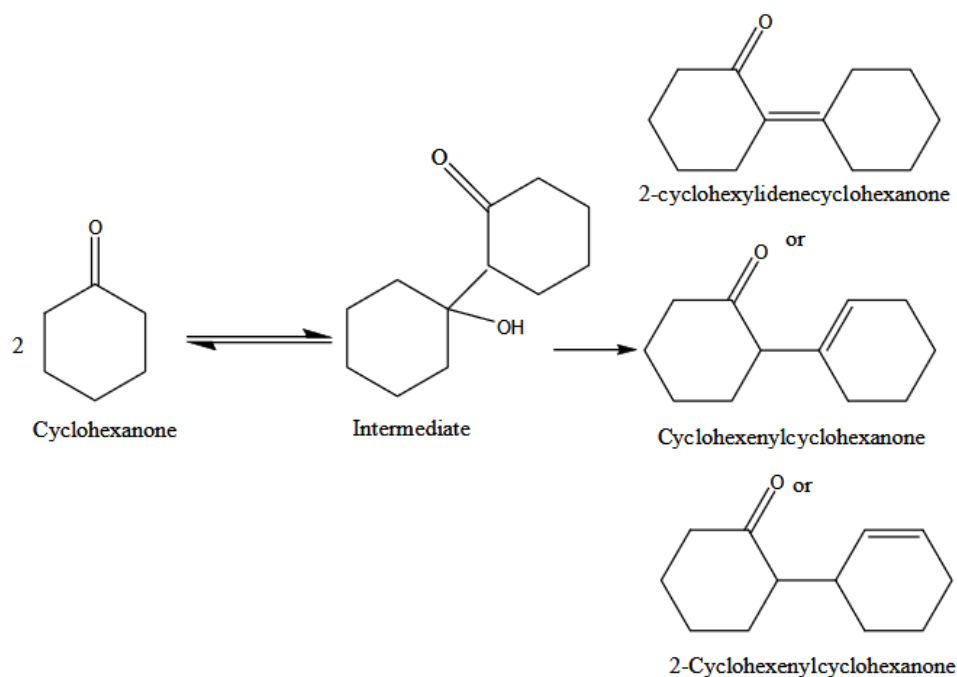


Рисунок 4 – Самоконденсация циклогексанона

Также возможно образование олигомеров капролактама (рис. 5).

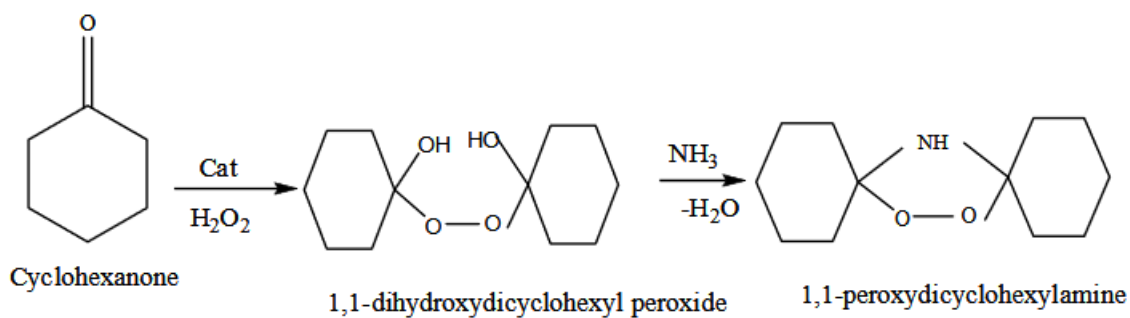


Рисунок 5 – Образование олигомеров капролактама

Как известно, реакция окисления Байера-Виллигера может также протекать в присутствии кислотных катализаторов с образованием капролактона (рис. 6).

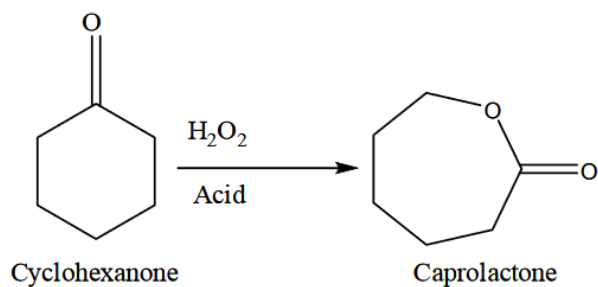


Рисунок 6 – Схема образования капролактона

Также возможно образования азина циклогексанона по реакции, представленной на рис. 7.

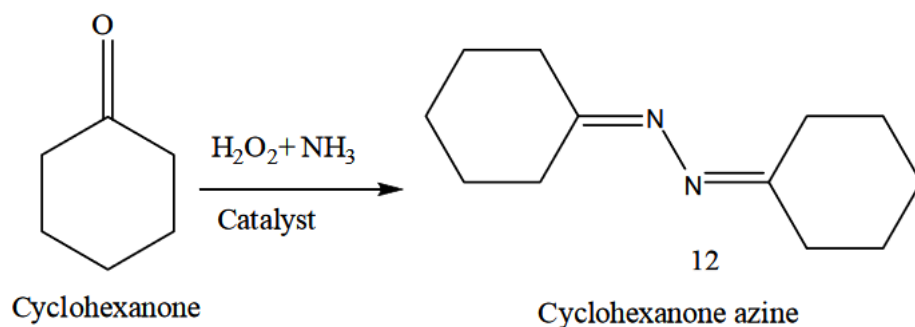


Рисунок 7 – Образование азина циклогексанона

Технология получения оксима методом аммоксимирования обычно реализуется следующим образом:

Циклогексанон, аммиак и перекись водорода подаются в реактор, где происходит реакция аммоксимирования в присутствии катализатора Силикалита Титана (TS-1) и третичного бутанола (ТБА) в качестве растворителя. Реакция протекает в жидкой фазе и является экзотермической (часть тепла реакции рекуперируется для подогрева реагентов).

Катализатор представлен в виде твердых микросфер, диспергированных в реакционной среде. Реактор представляет собой охлаждаемый аппарат, снабженный перемешивающим устройством, оснащенный фильтрами, которые позволяют жидкому продукту реакции покинуть реактор и удерживать внутри него твердый катализатор.

Предусмотрена периодическая подача свежего катализатора, при этом количество отработанного катализатора удаляется со дна реактора в виде некоторого количества суспензии.

Отвод газа из реактора осуществляется в промывочную колонну, а затем в специальную секцию каталитической очистки. Жидкий поток из реактора состоит в основном из оксима, третичного бутанола, воды, неконвертированного циклогексанона и аммиака. Сточные воды реактора направляются в колонну рекуперации ТБА, где ТБА и аммиак рекуперированы в качестве основного продукта и возвращаются обратно в реактор.

Сырой оксим, поступающий со дна восстановительной колонны ТБА, направляется в колонну экстракции, где толуол используется в качестве экстрагента. Сточные воды, представляющие собой толуол и следы оксима, со дна колонны экстракции направляются в колонну отгонки толуола. Сточные воды затем направляются на участок окислительной обработки, где остаточные органические соединения окисляются в присутствии перекиси водорода.

Безводный сырой оксим с толуолом направляется на установку промывки оксима, а затем в колонну перегонки оксима/толуола. Толуол является верхним продуктом колонны и возвращается обратно в колонну экстракции оксима. Небольшая часть толуола направляется в колонну очистки толуола для удаления некоторых мелких побочных продуктов.

Сырой безводный оксим рекуперирован в качестве нижнего продукта колонны и направляется в колонну выделения циклогексанона. Неконвертированный циклогексанон возвращается обратно в реактор.

Процесс обеспечивается соответствующей секцией очистки отходящих газов, чтобы снизить все выбросы установки до практически незначительного количества.

Технологическая схема такого процесса представлена на рис. 8.

Преимущества данной технологии:

- снижение капитальных затрат за счет исключения стадии образования гидроксилamina;
- исключение образования сульфата аммония, все еще являющегося одним из серьезных недостатков традиционных технологий;
- непревзойденный уровень безопасности установки благодаря очень мягким условиям реакции и собственной конструкции реактора;
- уникальная селективность по отношению к оксиму циклогексанона на стадии реакции, что облегчает стадии очистки и снижает потребление сырья и энергии;
- более высокая надежность и стабильность установки, а также стабильное качество оксима циклогексанона с течением времени в сочетании с высоким сроком службы катализатора, что делает стоимость катализатора ничтожно малой по сравнению с общей стоимостью производства;
- низкое воздействие на окружающую среду за счет исключения этапа сжигания аммиака, необходимого для производства гидроксиламинов.

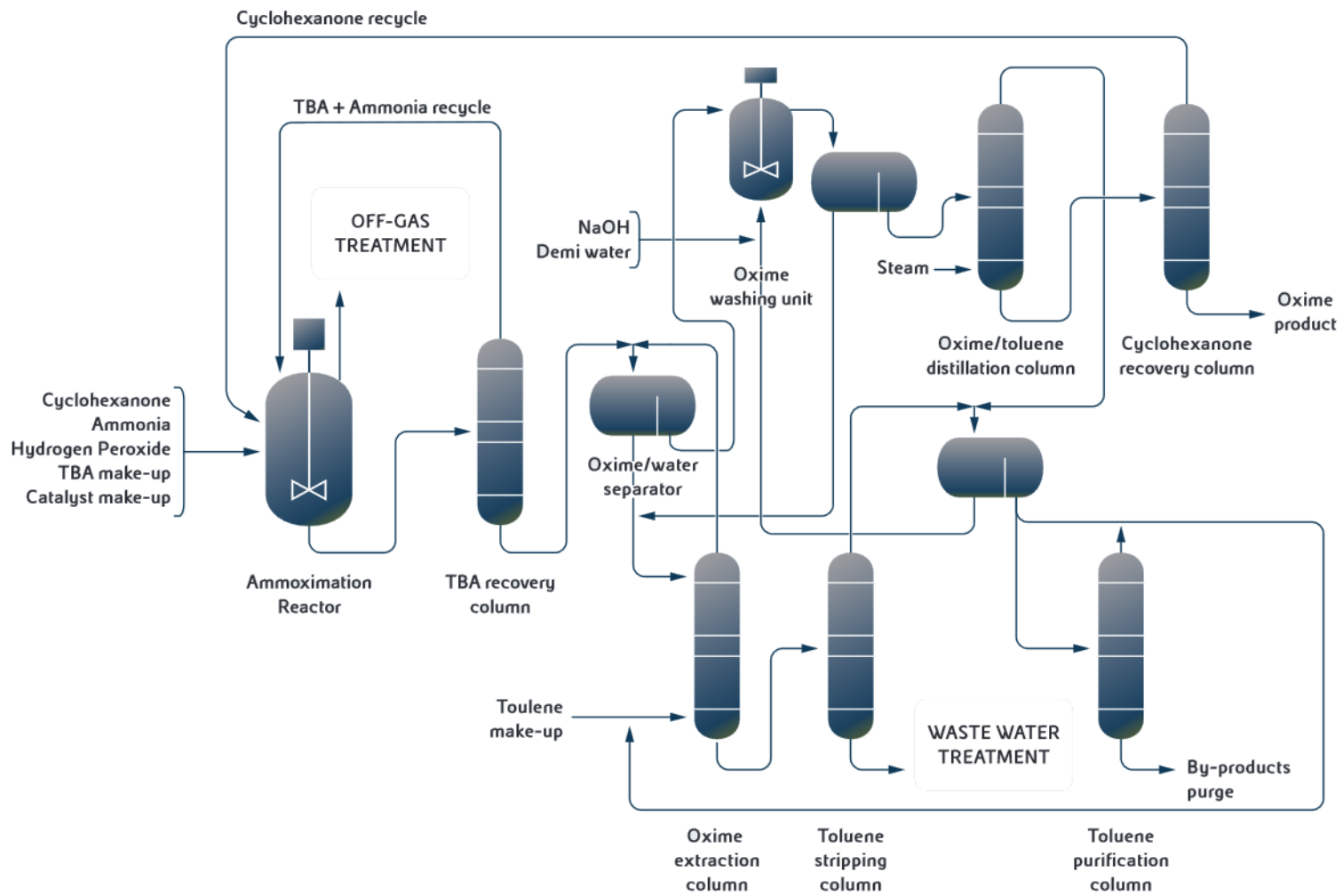


Рисунок 8 – Технологическая схема аммоксимирования циклогексанона

Катализатор «Силикалит Титана» является одной из самых важных инноваций в гетерогенном катализе за последние десятилетия. Катализатор является высокоэффективным композиционным материалом, специально разработанным для промышленных реакций окисления с перекисью водорода. Уникальные характеристики катализатора обусловлены специфическими особенностями изолированных активных участков Ti, способных эффективно стимулировать активность и селективность в реакциях окисления с перекисью водорода.

В результате этого процесса образуется очень небольшое количество отходов. Сточные воды имеют низкое содержание солей. Твердые отходы состоят из небольшого количества отработанного катализатора, который промывается деминерализованной водой и сбрасывается в подходящее место. Вентиляционный газ из установок направляется в соответствующие секции очистки отходящих газов, чтобы снизить все выбросы завода до практически незначительного количества [5].

## 1.2 Физико-химические основы процесса аммоксимирования циклогексанона

Для определения оптимальной температуры реактора в работе [6] был проведен эксперимент, в результате которого в потоке продукта реакции была достигнута максимальная концентрация оксима циклогексанона. Поддерживая все параметры постоянными при давлении 0,25 МПа, температура реактора постепенно повышалась с 20 до 200 °С с шагом изменения 5 °С. Рис. 9 показывает, что, начиная с самой низкой температуры 20°С, мольная доля оксима циклогексанона начинает очень быстро увеличиваться с 0,90, при 80°С достигает 0,985, а максимальное значение соответствует 200 °С.

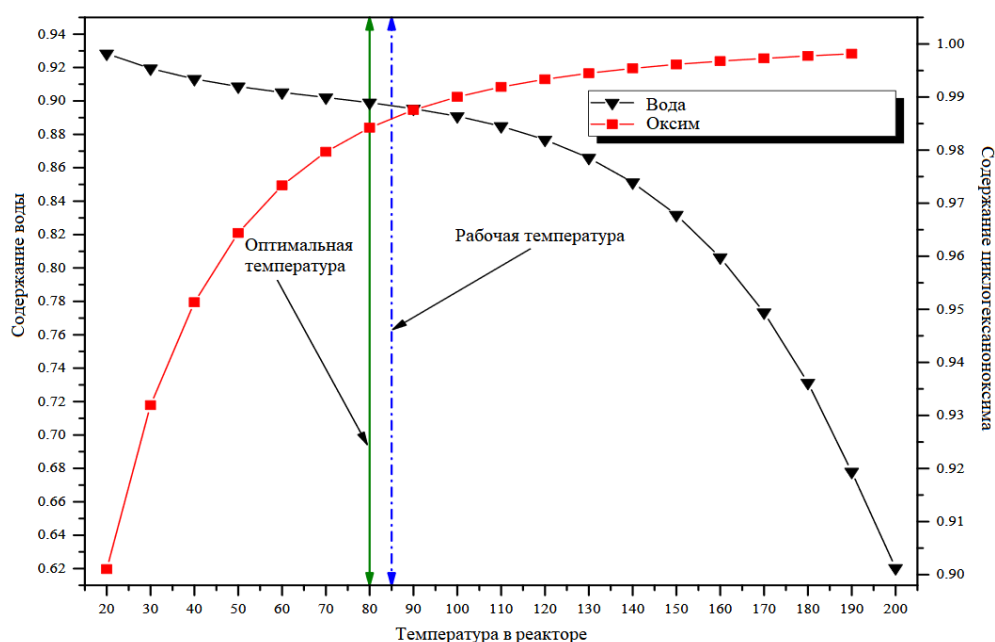


Рисунок 9 – Влияние температуры процесса на содержание оксима и воды в реакционной массе

В то же время, мольная доля воды уменьшается до низких значений, когда температура составляет 200 °С. В то же время, мольная доля воды



уменьшается до своего минимума при достижении температурой значения 200 °С.

Таким образом, выясняется, что температура реакции является критическим параметром в равновесном реакторе, так как скорость реакции возрастает с температурой реактора и, следовательно, увеличивается мольная доля оксима циклогексанона. В связи с экономическими соображениями, такими как эксплуатационные расходы, оптимальной считается температура реактора 80 °С.

Влияние давления на содержание оксима циклогексанона и воды при температуре 85 °С при неизменных остальных параметрах представлено на рис. 10.

Показано, что повышение давления с 0 до 1 МПа приводит к снижению доли оксима циклогексанона с 0,998 до 0,930 и увеличению доли воды с 0,881 до 0,914 при 85 °С.

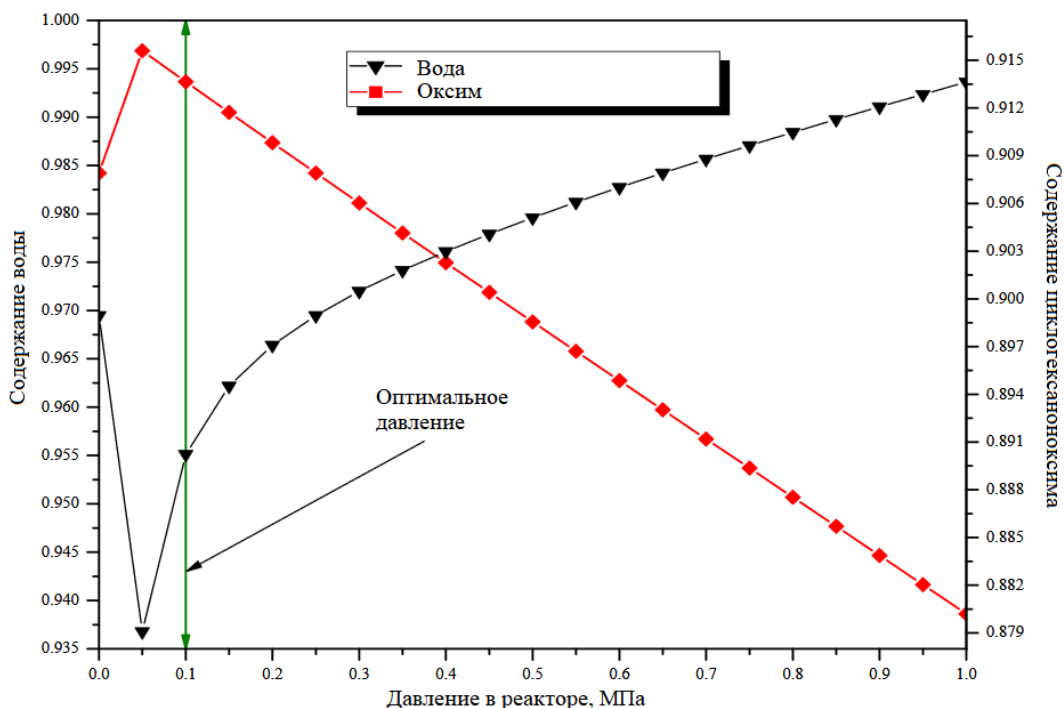


Рисунок 10 – Влияние давления на процесс аммоксимирования

Очевидно, что давление также является одним из критических факторов, влияющих на мольные выходы продуктов. Можно сделать вывод, что при сравнительно низком давлении в равновесном реакторе вырабатывается больше оксима циклогексанона, чем при повышенном.

Влияние давления на преобразование циклогексанона при 85 °С при остальных неизменных параметрах представлено на рис. 11. Показано, что увеличение давления с 0,2 до 2 МПа приводит к увеличению циклогексаноновой конверсии до 99,86%, после чего остается постоянным. Очевидно, что давление является одним из критических факторов, влияющих на циклогексаноновую конвертацию.

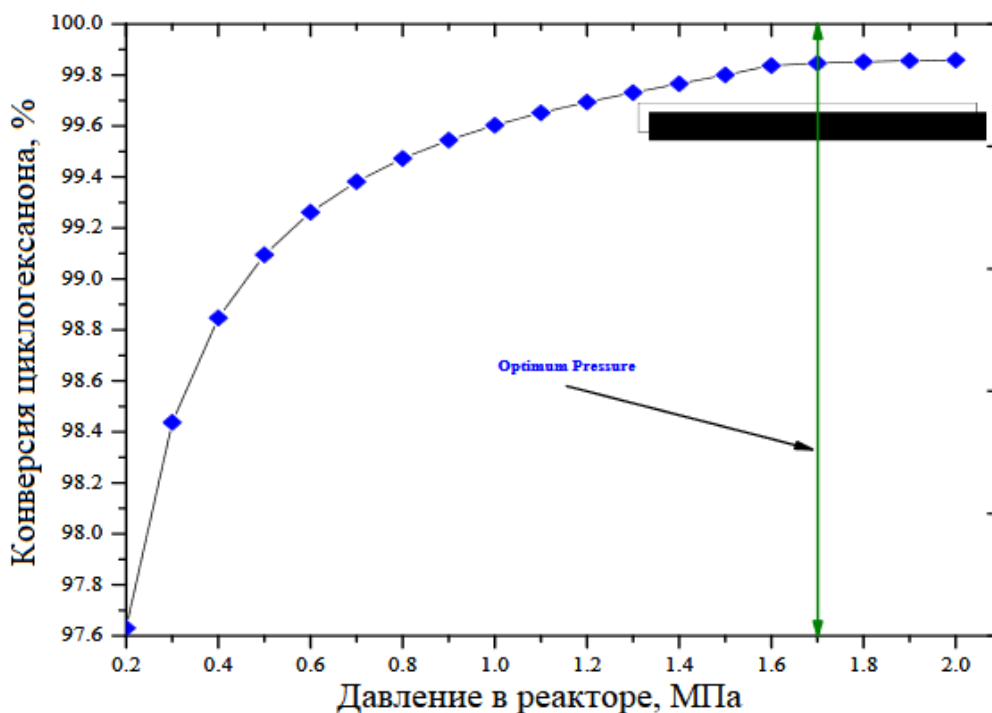


Рисунок 11 – Зависимость конверсии циклогексанона от давления

На рис. 12 представлена зависимость выхода оксима циклогексанона от массового расхода циклогексанона и аммиака.

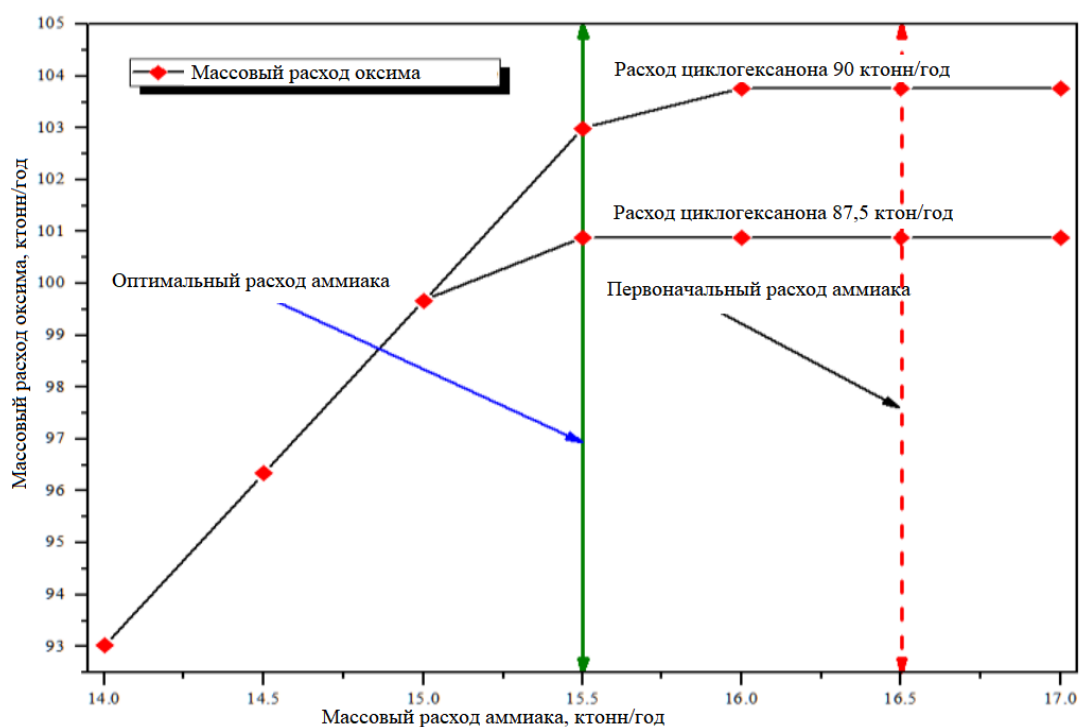


Рисунок 12 - Зависимость выхода оксима циклогексанона от массового расхода циклогексанона и аммиака

Для построения данной зависимости расход аммиака в реактор аммоксимирования повышали с 14 ктонн/год до 17 ктонн/год. Таким образом, массовый расход оксима циклогексанона достигал максимального значения 101 ктонн/год при расходе аммиака 15.5 ктонн/год и после этого оставался постоянным на уровне 17 ктонн/год.

Аналогичным образом, варьируя массовый расход перекиси водорода от 20 до 50 ктонн/год, была построена зависимость, представленная на рис. 13.

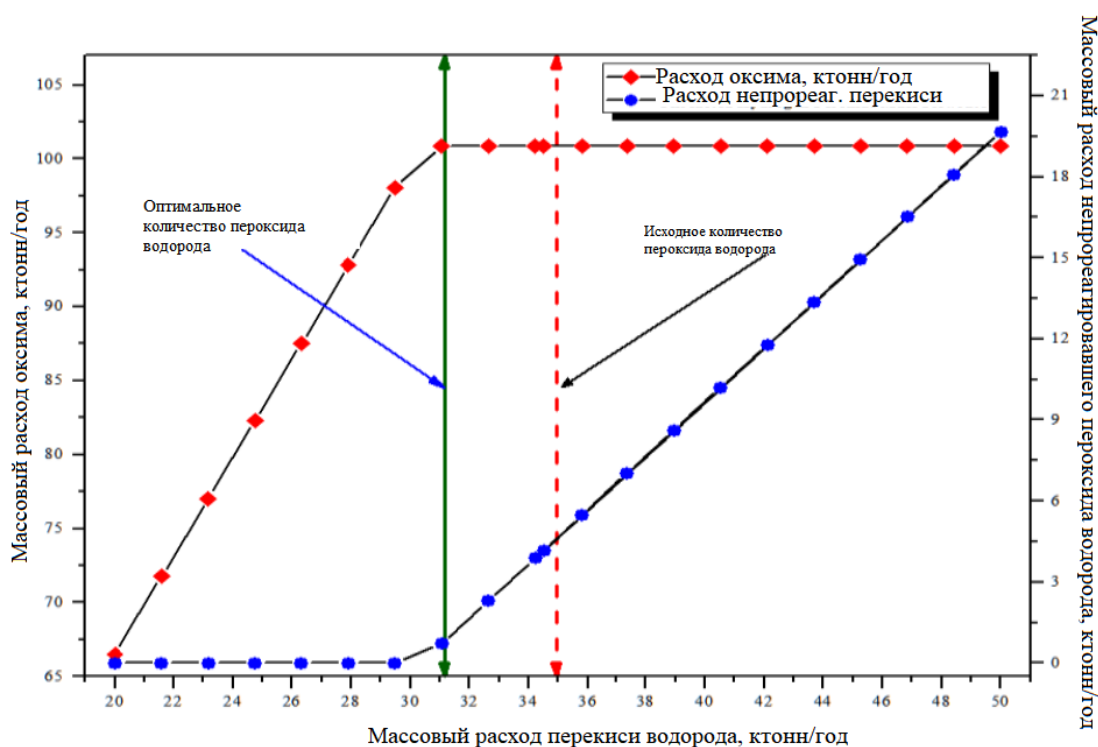


Рисунок 13 – Зависимость массового расхода перекиси водорода и выхода циклогексанооксида

При оптимальных условиях реакции (80 °С, 0,1 МПа и оптимальном количестве реагентов) в работе [6] проводилось моделирование реакций аммоксимирования циклогексанона. Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что конверсия циклогексанона достигает 100%. Таким образом, оптимизированный процесс достигает высокой степени циклогексановой конверсии.

Для моделирования стадии синтеза оксима и получения достоверных данных о конверсии циклогексанона требуется также исследование влияния объема реактора и давления реактора.

Одним из важных параметров, учитываемых при проектировании реактора аммоксимирования, является оптимальный размер. Следовательно, было исследовано влияние объема реактора на конверсию циклогексанона с целью определения оптимального проектного размера реактора. Объем реактора варьировался от 2 до 60 м<sup>3</sup>.

Таблица 1 - Результаты моделирования равновесного реактора при оптимальных условиях эксплуатации

Компоненты	Сырье, ктонн/год	Продукт, ктонн/год
Циклогексанон	87,5	0,000
Аммиак	15,5	0,317
Пероксид водорода	31	0,674
Оксим циклогексанона	0	100,88
Вода	0	32,12
Оптимальная температура процесса		80°C
Оптимальное давление		0,1 МПа
Конверсия циклогексанона		100%

На рис. 14 и 15 показано, что увеличение объема реактора приводит к увеличению конверсии циклогексанона и потока оксима циклогексанона.

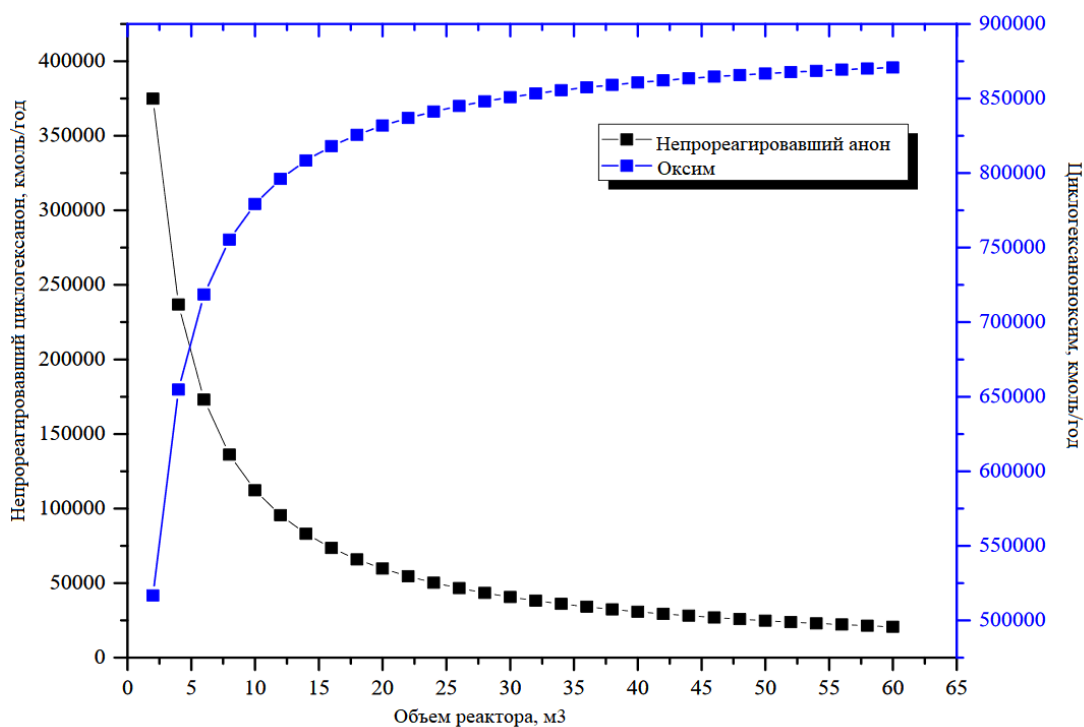


Рисунок 14 – Влияние объема реактора на конверсию циклогексанона и выход оксима

Это увеличение может быть связано с предоставлением большего реакционного пространства. Кроме того, время пребывания реагентов увеличивается с увеличением размеров реактора. Это означает, что существует оптимальный предел размера реактора, выше этого предела увеличивать размеры реактора нецелесообразно.

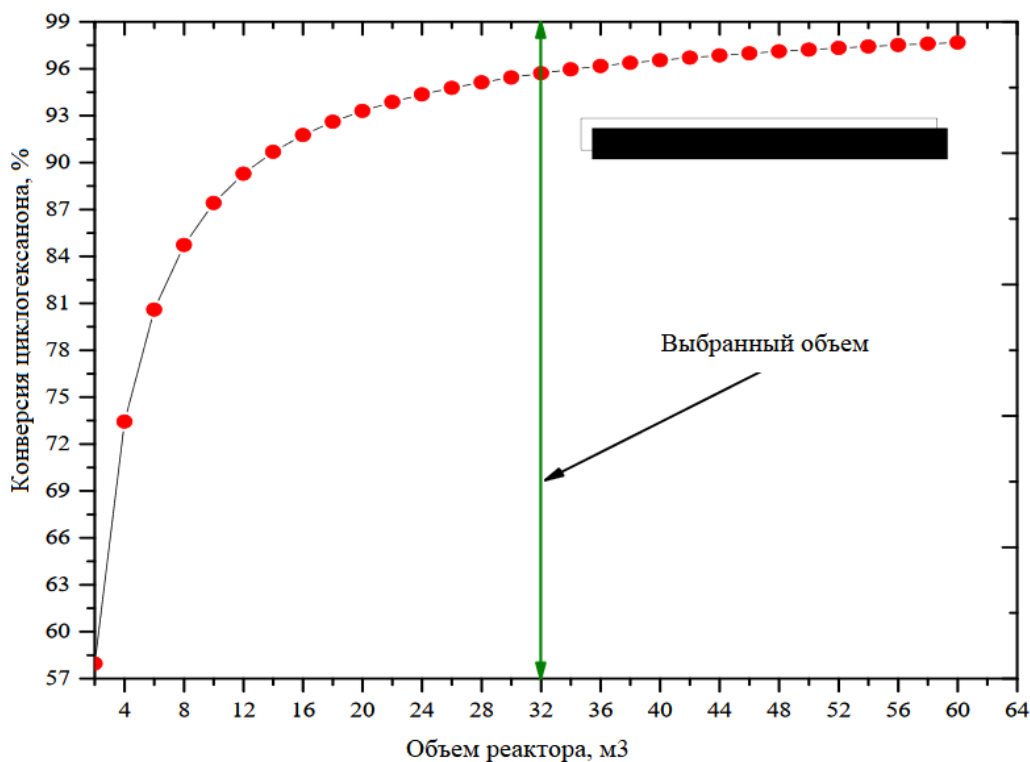


Рисунок 15 – Зависимость конверсии циклогексанона от объема реакционного аппарата

Процесс аммоксимирования отличается высокой чистотой и экологичностью, при очевидном снижении отходов производства и капитальных затрат, в качестве побочного продукта используется только вода (рис. 16).

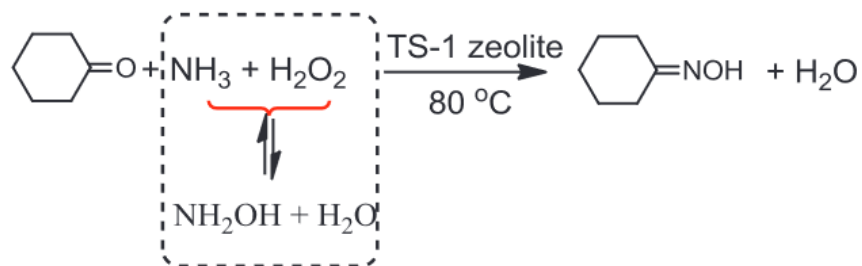


Рисунок 16 – Одноступенчатый процесс аммоксимирования

Механизм одноступенчатой аммоксимации циклогексанона основан на образовании гидроксиламина ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) путем окисления  $\text{NH}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  под действием тетраэдрического Ti, после чего он вступает в реакцию с циклогексаноном с образованием оксима [7].

Реакцию аммоксимирования циклогексанона проводят в реакторе с постоянным перемешиванием жидкой фазы. Отмечается, что частицы цеолита TS-1 имеют размер около 300-500 нм, которые слишком малы, чтобы их можно было разделить традиционными методами и оборудованием. Таким образом, отделение катализатора от реакционной смеси и растворителя (терт-бутанола) обычно осуществляется в мембранном фильтре, после чего сырой оксим выводится со дна этого реактора для дальнейшей очистки, а отработанный катализатор должен быть отделен от этой реакционной системы и прокален для удаления кокса, который заполняет поры цеолита TS-1, как показано на рис. 17.

До настоящего времени лишь ограниченное число исследований было посвящено изучению механизма и кинетики этой реакции на силикатных ситах титана с разбавленным перекисью водорода

В работе [8] обнаружено, что аммоксимация циклогексанона сопровождается хорошей конверсией циклогексанона и селективностью к образованию оксима над силикатными ситами титана. Экспериментальные результаты показывают, что эта реакция фактически протекает в

многофазной реакционной среде со сложной схемой параллельно-последовательной реакции.

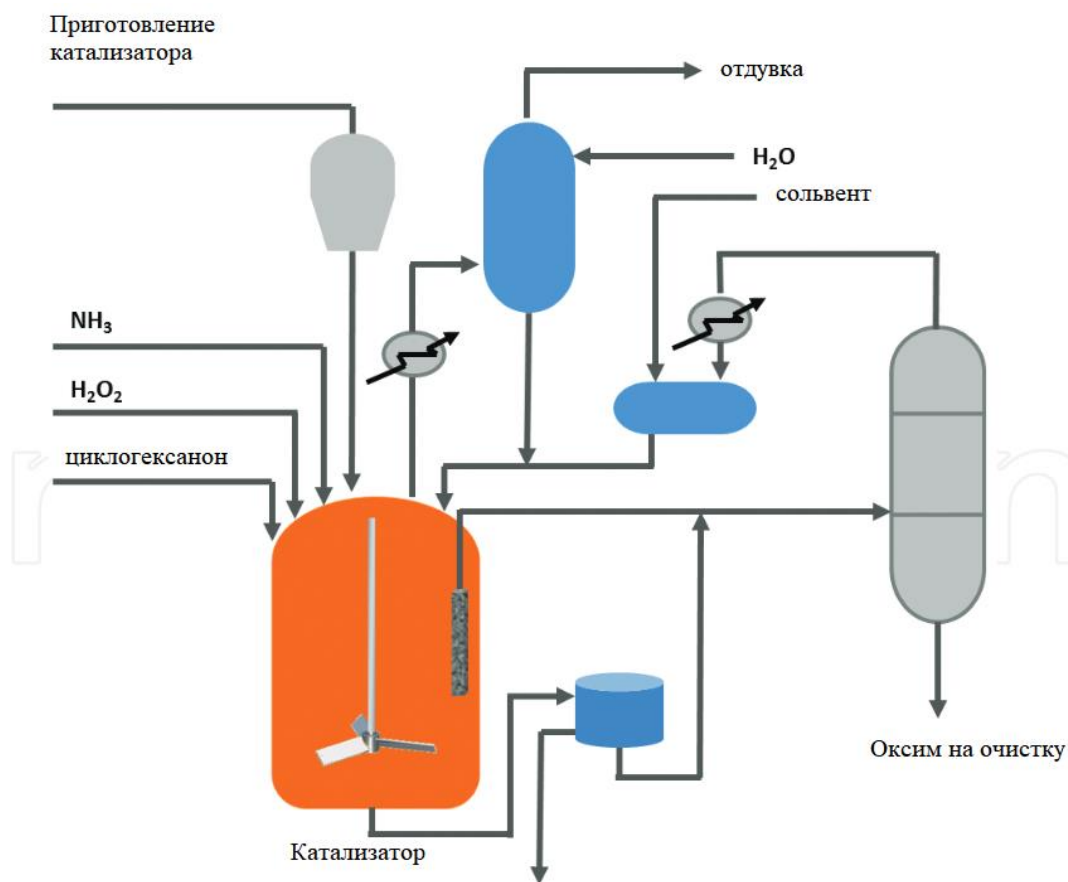


Рисунок 17 – одноступенчатый процесс аммоксимирования

Основным продуктом реакции является оксим циклогексанона, при этом также образуются некоторые побочные продукты. Установлено, что в продукте реакции образуется более десяти следов побочных продуктов. Несмотря на очень небольшое количество органических побочных продуктов, катализатор может необратимо их абсорбировать, что приводит к блокировке активных участков и потере каталитической активности. Большинство органических побочных реакций представляют собой некаталитические гомогенные реакции. Возможный механизм реакции, полученный в результате детального кинетического анализа, позволяет



предположить, что  $H_2O_2$  адсорбируется в активном участке катализатора, синтез гидроксиламина по необратим, и эта скорость реакции быстрее, чем реакции циклогексанона и гидроксиламина.

### 1.3 Характеристики сырья, материалов и продуктов процесса получения циклогексанооксида

Характеристики сырья и продуктов процесса получения оксида циклогексанона на производстве ПАО «КуйбышевАзот» представлены в таблице 2. [9]

Таблица 2 – Характеристика участников процесса 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
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, $^{\circ}C$	Согласно технологическому регламенту ТР- 22 Б 0,23 (2,3)  45

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
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 <sup>3</sup>	275
		Массовая доля сульфата аммония, не более, г/дм <sup>3</sup>	20
		Массовая доля свободной серной кислоты, не более, г/дм <sup>3</sup>	35
		Расход, не более, м <sup>3</sup> /ч	50
Олеум улучшенный	ГОСТ 2184-77	Массовая доля свободного серного ангидрида (SO <sub>3</sub> ), %	19-24
		Расход, не более, м <sup>3</sup> /ч	13
		Давление, не более, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), Температура, не менее, °С	0,6 (6,0)
			10
Аммиак газообразный	Технологический регламент ТР-35-2	Давление, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	0,125-0,2 (1,25-2,0)
		Температура, не более, °С	40
Циклогексанон оксим после сборника 1/17 <sub>1</sub>	Настоящий технологический регламент	Массовая доля воды, не более, %;	5,0
		Массовая доля циклогексанона, не более, %	0,2

В процессе аммоксимирования используется пероксид водорода, качество которого должно соответствовать требованиям ГОСТ Р 50632-93. Требования к качеству пероксида водорода марки ПВ-98 представлены в табл. 3.

Характеристики катализатора, используемого в процессе аммоксимирования представлены в таблице 4. TS-1 обладает уникальными свойствами в качестве гетерогенного катализатора при использовании  $H_2O_2$  в качестве окислителя, а  $H_2O_2$  привлекателен для промышленного применения благодаря относительно низкой стоимости и чистоте. Внешний вид катализатора представлен на рис. 18.

Таблица 3 – Требования к качеству пероксида водорода [10]

Показатель	Значение
Содержание $H_2O_2$	не менее 97,5 %
Содержание NaOH	не более 0,040 г/л
Содержание оловянно-кислого натрия	0,02-0,03 г/л
Механические примеси	не более 0,001 %
Сухой остаток	не более 0,08 г/л

Таблица 4 – Характеристики катализатора TS-1 [11]

Показатель	Значение
Соотношение $SiO_2/TiO_2$	25
Размер частицы, мкм	20-50
Диаметр пор, нм	0,5
Площадь поверхности, $m^2/g$	360-420
Сравнительная кристалличность	более 95
$Na_2O$	менее 0,1

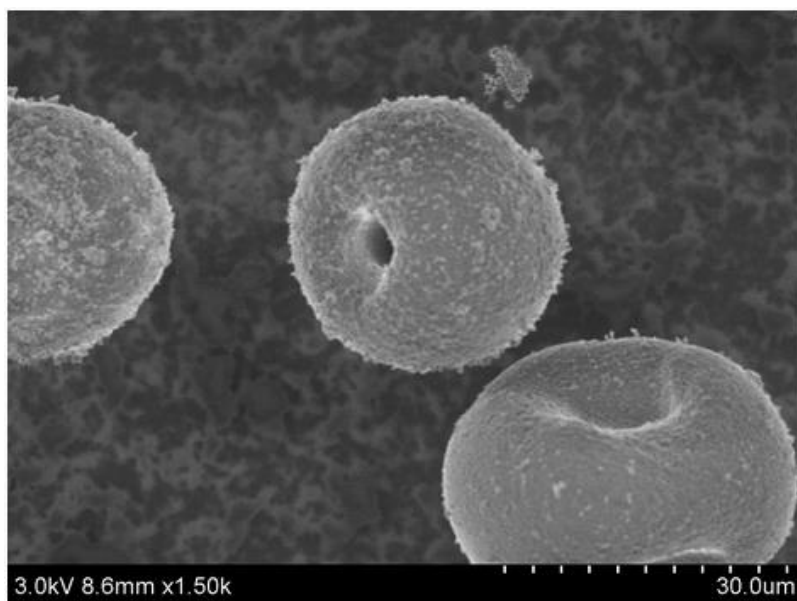


Рисунок 18 – Гранулы катализатора TS-1

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Предлагаемое техническое решение

Таким образом каждая из рассмотренных технологий имеет свои достоинства и недостатки.

В патенте [9] предложен способ получения циклогексаноноксима с выходом близким к 100%. Процесс состоит из следующих основных этапов:

- каталитическое аммоксимирование в присутствии трет-бутанола в качестве растворителя до конверсии циклогексанона в пределах 95-99,5%;
- оксимирование гидроксиламином до конверсии циклогексанона 100%.

Процесс объединяет два способа получения циклогексаноноксима, тем самым достигается 100% степень конверсии циклогексанона. По сравнению с процессом аммоксимирования расход перекиси водорода на данный процесс значительно ниже. Также выделяется меньшее количество побочного продукта реакции с сульфатом гидроксилamina – сульфата аммония.

Основные стадии предлагаемой схемы:

1. Аммоксимирование осуществляется при температуре 80-90°C и давлении 0,4-0,6 МПа в присутствии катализатора и трет-бутанола. Массовое соотношение циклогексанона, аммиака и 27,5% перекиси водорода поддерживается равным 5,42:1:7,51. Схема первой стадии соответствует рис. 16.

2. Дистилляция для удаления водорастворимых компонентов реакционной смеси.

3. Оксимирование остаточного количества циклогексанона гидроксиламинсульфатом протекает при температуре 80°C и атмосферном давлении в избытке раствора ГАС в реакторе 11 согласно описанию технологии ПАО «КуйбышевАзот».

4. Очистка и выделение целевого продукта согласно действующей схеме ПАО «КуйбышевАзот».

## 2.2 Материальный баланс реактора аммоксимирования

Исходные данные к расчету материального баланса:

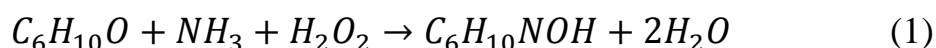
1. Расход циклогексанона в реактор аммоксимирования составляет 10000 кг/ч;
2. Массовое соотношение циклогексанона, аммиака и 27,5% перекиси водорода поддерживается равным 5,42:1:7,51;
3. Конверсия циклогексанона на данной стадии составляет 97% [7].

Схема материальных потоков представлена на рис. 19.



Рисунок 19 – Схема материальных потоков процесса аммоксимирования

Основная реакция процесса:



Количество поданного циклогексанона:

$$\vartheta_{\text{ц-н}} = \frac{M_{\text{ц-н}}}{\mu_{\text{ц-н}}},$$

где  $M_{\text{ц-н}}$  – массовый расход циклогексанона в реактор аммоксимирования, кг/ч;

$\mu_{\text{ц-н}}$  – молярная масса циклогексанона, кг/кмоль.

$$\vartheta_{\text{ц-н}} = \frac{10000}{98} = 102,04 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем количество 27,5 % раствора пероксида водорода, подаваемого в реактор:

$$M_{\text{pH}_2\text{O}_2} = \frac{M_{\text{ц-н}} \cdot 7,51}{5,42}$$

$$M_{\text{pH}_2\text{O}_2} = \frac{10000 \cdot 7,51}{5,42} = 13856,09 \text{ кг/ч}$$

Содержание пероксида водорода в 27,5% его растворе:

$$M_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{13856,09 \cdot 27,5\%}{100\%} = 3810,44 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{3810,44}{34} = 112,07 \text{ кмоль/ч}$$

Тогда масса воды, содержащаяся в растворе:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (100 - 27,5)}{27,5}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3810,44 \cdot (100 - 27,5)}{27,5} = 10045,65 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10045,65}{18} = 558,09 \text{ кмоль/ч}$$

Масса аммиака, подаваемого в реактор:

$$M_{\text{NH}_3} = \frac{M_{\text{ц-н}} \cdot 1}{5,42}$$

$$M_{\text{NH}_3} = \frac{10000 \cdot 1}{5,42} = 1845,02 \text{ кг/ч}$$

Количество аммиака:

$$\vartheta_{\text{NH}_3} = \frac{1845,02}{14} = 131,78 \text{ кмоль/ч}$$

Загрузка реактора аммоксимирования представлена в табл. 5.

Массовая доля компонента сырья реактора аммоксимирования рассчитывается по формуле:

$$W_i = \frac{M_i}{M_{\text{сырья}}} \cdot 100\%$$



Таблица 5 – Загрузка реактора

Компонент	M, кг/ч	$\vartheta$ , кмоль/ч	W, % масс.
Циклогексанон	10000,00	102,04	38,91
Пероксид водорода	3810,44	112,07	14,82
Воды	10045,65	558,09	39,09
Аммиак	1845,02	131,78	7,18
ИТОГО:	25701,11	903,98	100,00

При конверсии 97%, количество вступившего в реакцию циклогексанона:

$$M_{p_{ц-н}} = 0,97 \cdot M_{ц-н}$$

$$M_{p_{ц-н}} = 0,97 \cdot 10000 = 9700 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{p_{ц-н}} = \frac{9700}{98} = 98,98 \text{ кмоль/ч}$$

При селективности целевой реакции 99,9 % [7,9] получим, количество циклогексанона, пошедшего на образование оксима:

$$M_{p_{(1)ц-н}} = 0,999 \cdot M_{p_{ц-н}}$$

$$M_{p_{(1)ц-н}} = 0,999 \cdot 9700 = 9690,3 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{p_{(1)ц-н}} = \frac{9690,3}{98} = 98,88 \text{ кмоль/ч}$$

Количество вступивших в реакцию аммиака и пероксида водорода:

$$\vartheta_{p_{(1)NH_3}} = \vartheta_{p_{(1)ц-н}} = 98,88 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{p_{(1)NH_3}} = 98,88 \cdot 17 = 1680,96 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{p_{(1)H_2O_2}} = \vartheta_{p_{(1)ц-н}} = 98,88 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{p_{(1)H_2O_2}} = 98,88 \cdot 34 = 3361,92 \text{ кг/ч}$$

Количество оксима и воды, образующихся по реакции (1):

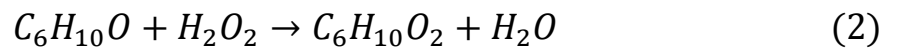
$$\vartheta_{p(1) \text{ оксим}} = \vartheta_{p(1) \text{ ц-н}} = 98,88 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{p(1) \text{ оксим}} = 98,88 \cdot 113 = 11173,44 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{p(1) \text{ H}_2\text{O}} = 2 \cdot \vartheta_{p(1) \text{ ц-н}} = 197,76 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{p(1) \text{ H}_2\text{O}} = 197,76 \cdot 18 = 3559,68 \text{ кг/ч}$$

В качестве побочной реакции рассмотрим реакцию образования капролактона:



Количество вступившего в реакцию (2) циклогексанона:

$$M_{p(2) \text{ ц-н}} = M_{p \text{ ц-н}} - M_{p(1) \text{ ц-н}}$$

$$M_{p(2) \text{ ц-н}} = 9700 - 9690,3 = 9,7 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{p(1) \text{ ц-н}} = \frac{9,7}{98} = 0,1 \text{ кмоль/ч}$$

Количество образовавшегося капролактона:

$$\vartheta_{p(2) \text{ к-н}} = \vartheta_{p(1) \text{ ц-н}} = 0,1 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{p(2) \text{ к-н}} = 0,1 \cdot 114 = 11,4 \text{ кг/ч}$$

Количество вступившей в реакцию (2) перекиси водорода:

$$\vartheta_{p(2) \text{ H}_2\text{O}_2} = \vartheta_{p(1) \text{ ц-н}} = 0,1 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{p(2) \text{ H}_2\text{O}_2} = 0,1 \cdot 34 = 3,4 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшейся воды:

$$\vartheta_{p(2) \text{ H}_2\text{O}} = \vartheta_{p(1) \text{ ц-н}} = 0,1 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{p(2)H_2O} = 0,1 \cdot 18 = 1,8 \text{ кг/ч}$$

Суммарный расход пероксида на реакции (1) и (2):

$$M_{pH_2O_2} = M_{p(1)H_2O_2} + M_{p(2)H_2O_2}$$

$$M_{pH_2O_2} = 3361,92 + 3,4 = 3365,32 \text{ кг/ч}$$

Пероксид водорода, покидающий реактор:

$$M_{\text{кон } H_2O_2} = M_{H_2O_2} - M_{pH_2O_2}$$

$$M_{\text{кон } H_2O_2} = 3810,44 - 3361,92 = 448,52 \text{ кг/ч}$$

Непрореагировавший циклогексанон:

$$M_{\text{кон ц-н}} = M_{\text{ц-н}} - M_{p\text{ ц-н}}$$

$$M_{\text{кон ц-н}} = 10000 - 9700 = 300 \text{ кг/ч}$$

Количество аммиака, покидающее реактор:

$$M_{\text{кон } NH_3} = M_{NH_3} - M_{p(1)NH_3}$$

$$M_{\text{кон } NH_3} = 1845,02 - 1680,96 = 164,06 \text{ кг/ч}$$

Количество воды в потоке продукта:

$$M_{\text{кон } H_2O} = M_{H_2O} + M_{p(1)H_2O} + M_{p(2)H_2O}$$

$$M_{\text{кон } H_2O} = 10045,65 + 3559,68 + 1,8 = 13607,13 \text{ кг/ч}$$

Количество трет-бутанола в реакторе поддерживается равным 55% от загрузки. Тогда:

$$M_{T_6} = 0,55 \cdot 25701,11 = 14135,61$$

Материальный баланс процесса аммоксимирования представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс стадии аммоксимирования

Компонент	Загрузка			Выгрузка		
	кг/ч	кмоль/ч	% мас.	кг/ч	кмоль/ч	% мас.
Циклогексанон	10000	102,04	25,10	300	3,06	0,75
Пероксид водорода	3810,44	112,07	9,57	448,52	13,19	1,13
Воды	10045,70	558,09	25,22	13603,69	755,76	34,15
Аммиак	1845,02	131,78	4,63	164,06	9,65	0,41
Оксим циклогексанона				11173,44	98,88	28,05
Капролактон				11,4	0,1	0,03
Трет-бутанол	14135,61	191,02	35,48	14135,61	191,02	35,48
Итого:	39836,7	1095,00	100,00	39836,7	1071,66	100

## 2.3 Тепловой баланс процесса

Основная реакция синтеза оксима методом аммоксимирования является экзотермичной, тепловой эффект реакции составляет 93,2 кДж/моль [7].

Тогда основное уравнение теплового баланса для процесса аммоксимирования будет иметь следующий вид:

$$T_1 + T_2 = T_3 + T_4 + T_5,$$

где  $T_1$  – тепловой эффект реакции аммоксимирования, кДж/ч;

$T_2$  – тепло, поступающее в реактор аммоксимирования вместе с сырьем (циклогексаноном, пероксидом водорода и аммиаком);

$T_3$  – тепло, покидающее реактор вместе с продуктами процесса аммоксимирования;

$T_4$  – отвод тепла из зоны реакции теплоносителем;

$T_5$  – теплопотери.

Тепловой эффект химической реакции при образовании 98,88 кмоль/ч оксима:

$$T_1 = \vartheta_{p(1) \text{ оксим}} \cdot 93200$$

$$T_1 = 98,8 \cdot 93200 = 9208160 \text{ кДж/ч}$$

Теплоемкости сырья процесса при температуре 80°C:

$$C_{\text{ц-н}} = 2,26 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot \text{град} [2]$$

$$C_{\text{NH}_3} = 2,18 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot \text{град} [12]$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 75,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \cdot \text{град} [13]$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,62 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} [14]$$

В зависимости от размерности теплоемкостей для расчета физического тепла компонентов могут быть использованы следующие формулы:

$$T = c \cdot \vartheta \cdot t$$

или

$$T = C \cdot M \cdot t,$$

где  $t$  – температура процесса, °С.

Общее тепло компонентов, поступающих в реактор аммоксимирования:

$$T_2 = 2,26 \cdot 10000 \cdot 80 + 2,18 \cdot 1845,02 \cdot 80 + 75,5 \cdot 558,09 \cdot 80 + 2,62 \cdot 3810,44 \cdot 80 = 6299303 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, поступающее в реактор аммоксимирования с сырьем процесса и образовавшееся в результате реакции:

$$T_1 + T_2 = 9208160 + 6299303 = 15507463 \text{ кДж/ч}$$

Теплоемкости продуктов процесса аммоксимирования при температуре 85°С:

$$C_{\text{ц-н}} = 2,28 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot \text{град} [2]$$

$$C_{\text{NH}_3} = 2,23 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot \text{град} [12]$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 75,7 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \cdot \text{град} [13]$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,7 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} [14]$$

$$C_{\text{оксим}} = 192,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \cdot \text{град} [2]$$

Суммарное количество теплоты, покидающее реактор аммоксимирования при температуре 85°С:

$$T_2 = 2,2 \cdot 300 \cdot 85 + 2,23 \cdot 164,06 \cdot 85 + 75,7 \cdot 755,76 \cdot 85 + 2,7 \cdot 448,52 \cdot 85 + 192,5 \cdot 98,88 \cdot 85 = 6670994 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла в реакторе смешения обычно составляют 5 % от суммарного. Тогда:

$$T_5 = (T_1 + T_2) \cdot 0,05$$

$$T_5 = 15507463 \cdot 0,05 = 775373 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, отводимое холодной водой:

$$T_4 = 15507463 - 6670994 - 775373 = 8061096 \text{ кДж/ч}$$

Количество воды, подаваемой в рубашку реактора с температурой 25°C и покидающей ее с температурой 60°C:

$$M_{H_2O} = \frac{8061096}{75,24 \cdot (60 - 25)} = 3061 \text{ кг/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Тепловой баланс процесса

Входящее тепло	кДж/ч	%	Выходящее тепло	кДж/ч	%
$T_1$	9208160	59,4	$T_3$	6670994	43,0
$T_2$	6299303	40,62	$T_4$	8061096	52,0
			$T_5$	775373	5,0
Итого:	15507463	100	Итого:	15507463	100

Методики для расчета материального и теплового балансов процесса представлены в источниках [15-19].

## 2.4 Выбор и расчет реактора аммоксимирования

### 2.4.1 Выбор конструкции реактора аммоксимирования

В качестве реактора аммоксимирования предлагаем конструкцию, описанную в патенте [20].

В соответствии с рис. 20, в состав реактора аммоксимации (А) входит:

- корпус реактора (B), снабженный мешалкой (F);
- внутренняя фильтрующая система (E), состоящая из набора трубчатых фильтров (свечей), из выходных концов которых выходит жидкая фильтрованная реакционная смесь (I), полученная в результате реакции аммоксимации;
- внутренний змеевик испарения аммиака (C), установленный на дне корпуса реактора (B);
- внутренний распределитель газообразного аммиака (D1), непосредственно подключенный к выходному концу змеевика испарения (C);
- форсунки подачи циклогексанона (D2);
- внутренний распределитель перекиси водорода (D3);
- внутренняя цилиндрическая всасывающая труба (G);
- внешняя охлаждающая рубашка (L).

Остальные обозначения на рис. 20 соответствуют:

- (DR) указывает внутренний диаметр корпуса реактора (B);
- (Dc) указывает внутренний диаметр цилиндрической всасывающей трубы (G);
- ( $H_{DT}$ ) указывает расстояние между дном (T.L.) корпуса реактора (B) и нижней частью цилиндрической трубы всасывания (G).



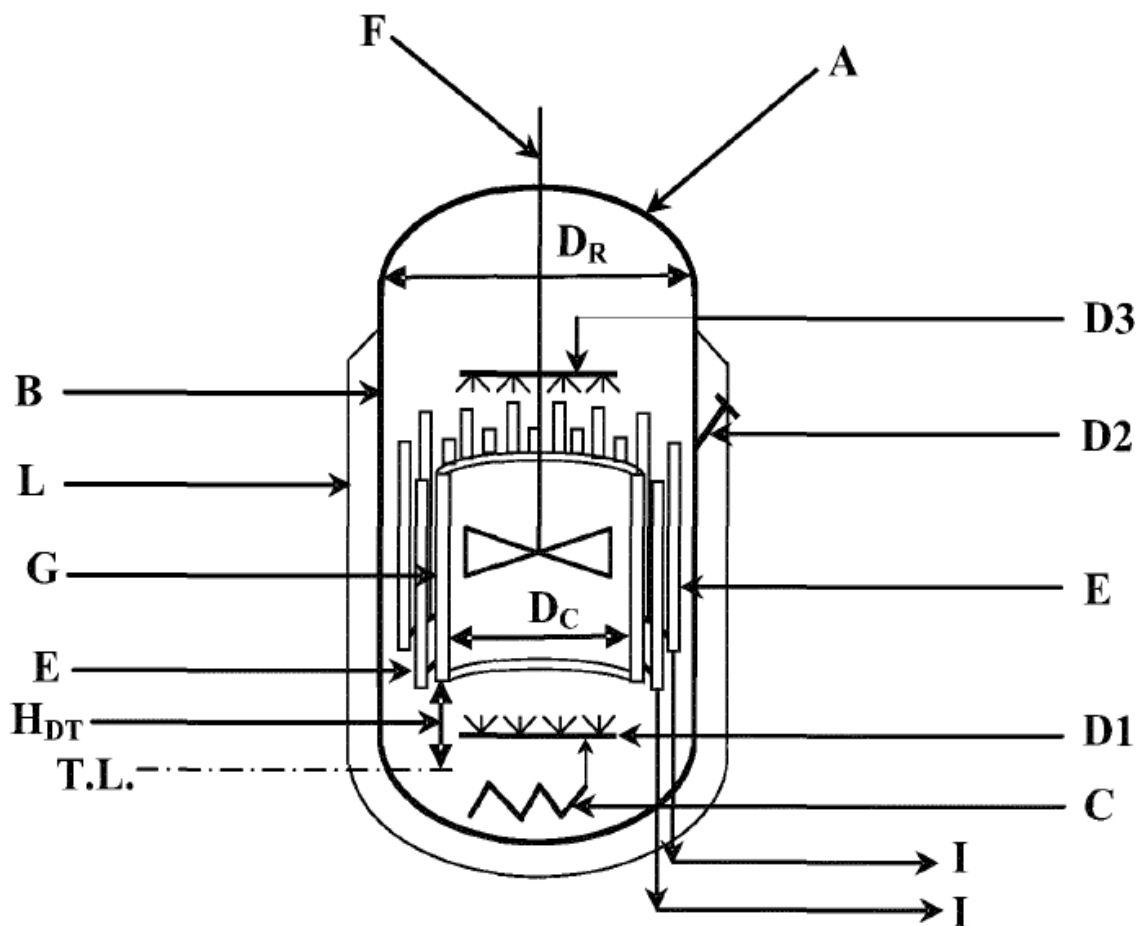


Рисунок 20 – Реактор аммоксимирования

К корпусу реактора (В) подводятся следующие компоненты:

- жидкий аммиак ( $\text{NH}_3$ ) через змеевик испарения аммиака (С) и распределитель аммиака (D1);
- циклогексанон через форсунку (D2).
- водный раствор пероксида водорода через распределитель (D3).

Непрерывная реакция аммоксимирования осуществляется в условиях интенсивного перемешивания при температуре  $85^\circ\text{C}$  и давлении 2,5 бар при непрерывной выгрузке жидкой фильтрованной реакционной смеси (I).

Терт-бутиловый спирт (ТБА) непрерывно подается в реакционный аппарат (В) для поддержания его концентрации равны 55% от веса реакционной смеси. Концентрация титанового катализатора в реакторе

составляет от 2% до 6% от веса реакционной смеси. Подача данных компонентов на рис. 1 не указана.

#### 2.4.2 Определение основных размеров реактора

Объем реактора рассчитывается по формуле [21-24]:

$$V_p = \frac{V_{см} \cdot \tau}{\varphi},$$

где  $V_{см}$  – объем реакционной смеси, м<sup>3</sup>;

$\tau = 1$ ч – условное время пребывания смеси в реакторе;

$\varphi = 0,75$  – коэффициент запаса.

Объем реакционной смеси найдем по известным плотностям компонентов и катализатора (при его загрузке, равной 2% от массы реагентов):

$$V_{см} = \sum \frac{M_i}{\rho_i}$$

$$V_{см} = \frac{10000}{948} + \frac{3810,44}{1440} + \frac{10045,70}{1000} + \frac{1845,02}{681} + \frac{14135,61}{781} + \frac{0,02 \cdot 25701,11}{550}$$
$$= 45 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем реактора:

$$V_p = \frac{45 \cdot 1}{0,75} = 60 \text{ м}^3$$

Согласно существующим типоразмерам выбираем реактор со следующими параметрами [25]:

1. Диаметр аппарата 3200 мм;
2. Площадь поверхности теплообмена рубашки 82,8 м<sup>2</sup>;
3. Диаметр вала мешалки 130 мм;
4. Высота уровня реакционной смеси 6,14 м;

## Заключение

Представленная выпускная квалификационная работа предлагает способ оптимизации работы узла синтеза оксима циклогексанона на установке синтеза капролактама ПАО «КуйбышевАзот».

В работе рассмотрены два основных способа получения оксима циклогексанона: оксимирование гидроксиламинсульфатом и аммоксимирование перекисью водорода. Каждый из рассматриваемых способов имеет ряд достоинств и недостатков. Оксимирование гидроксиламинсульфатом является сложным процессом, связанным с использованием опасных химических веществ, например, олеума и оксидов азота, и образованием большого количества побочного продукта – сульфата аммония. Основным недостатком процесса аммоксимирования является использование в качестве сырья процесса дорогостоящего пероксида водорода.

Изучены основные физико-химические закономерности процесса аммоксимирования. Оптимальными параметрами работы реактора аммоксимирования является температура 85° С и давление 1,7 МПа. В качестве катализатора процесса предлагается использование суспендированного силиката титана TS-1.

В качестве оптимизации процесса оксимирования циклогексанона предлагается замена первой стадии оксимирования действующей установки на стадию аммоксимирования.

Предлагаемая схема включает в себя следующие процессы:

- 1) аммоксимирование циклогексанона перекисью водорода до конверсии анона 97%;
- 2) Удаление из продукта аммоксимирования водорастворимых компонентов;
- 3) оксимирование остаточного циклогексанона гидроксиламинсульфатом;

4) выделение циклогексаноноксима.

Предложенная схема позволит достигнуть 100% конверсии циклогексанона, при селективности процесса по оксиму более 99,9%.

Рассчитан материальный и тепловой баланс реактора аммоксимирования. Основная реакция процесса является экзотермичной, поэтому необходим постоянный отвод тепла из зоны реакции. Получено количество теплоносителя – холодной воды, для поддержания температуры процесса равной 85°C.

Предложен реактор аммоксимирования, представляющий собой аппарат с перемешивающим устройством, рубашкой и внутренней системы фильтрации реакционной массы от суспендированного катализатора.

Определены основные размеры аппарата.

Таким образом, представленная технологическая схема позволит производить циклогексаноноксим высокого качества, при этом снизятся нагрузки на узел синтеза гидроксиламинсульфата, снизится количество олеума, используемого в процессе, и сульфата аммония, выделяющегося в процессе реакции оксимирования.

## Список используемых источников

1. Е.И. Бунеева, Получение капролактама. 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. Инструкция ИРМ 37-2 аппаратчика оксимирования 5 разряда цеха №37 производства капролактама. ОАО «КуйбышевАзот», 2014.
4. Anilkumar Mettu. New synthesis routes for production of  $\epsilon$ -caprolactam by Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime and ammoximation of cyclohexanone over different metal incorporated molecular sieves and oxide catalysts / Naturwissenschaften genehmigte Dissertation. – Aachen University, 2009. - P. 186.
5. Ammoximation of cyclohexanone with titanium silicate / Proprietary catalystcyclohexanone oxime. URL: [https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/EN/Documenti/La%20nostra%20offerta/Licensing/Catalizzatori/ESE\\_Tecniche\\_Cyclohexanone\\_180214.pdf](https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/EN/Documenti/La%20nostra%20offerta/Licensing/Catalizzatori/ESE_Tecniche_Cyclohexanone_180214.pdf) Дата обращения: 14.03.2020.
6. Satmon J., Mingqiao Zh., Sarah B. L. Simulation and optimization of cyclohexanone ammoximation process over TS-1 catalyst: equilibrium and kinetic reactor / International Research Journal of Engineering and Technology. Vol. 04. – 2017. – Pp. 1702-1709.
7. Eguchi K, Machida M., Yamanaka I. Science and technology in catalysis. Vol. 172/ Tokyo Institute of technology, 2007. – 619 p.
8. Yaquan Wang. Process integration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation and the ammoximation of cyclohexanone/J. Chem. Technol. Biotechnol., 2004. - Pp.2268–2575.
9. CN101781232A. Preparation process of cyclohexanone-oxime / Chzhao Chentszyun, Chzhan Yuysin, Van Susya. – China, 2010.
10. ГОСТ Р 50632-93. Водорода пероксид высококонцентрированный. Технические условия. - М.: Издательство стандартов, 1994. – 26 с.

11. Titanium Silicalite-1 (TS-1)/ ACS Material. URL: <https://www.acsmaterial.com/titanium-silicalite-1.html> Дата обращения: 14.03.2020.
12. Голубев И.Ф., Кияшова В.П. Теплофизические свойства аммиака. –М. : Изд-во стандартов, 1978 г. – 264 с.
13. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: "Наука", 1972. - 721 с.
14. Зарипов Д. А. Фзико-химические и термодинамические свойства смесей водных растворов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или этиленгликоля с магнитным наполнителем в зависимости от температуры, давления, внешнего магнитного поля и кинетика их разложения / АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидататехнических наук. – Барнаул, 2015. – 17 с.
15. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
16. 17. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
17. 18. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
18. 19. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
19. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
20. EP 2 707 128 B1. Ammoximation reactor for cyclohexanone oxime production / European patent specification / Versalis S.p.A. - 2012. – 10 p.
21. Грошева Л. П. Принципы расчетов химических реакторов / Учебное пособие. – НГУ, Великий Новгород. – 2006. – 15 с.
22. Воронцов К.Б. Химические реакторы / Учебное пособие - М: Эдитус, 2017. - 80 с.
23. Ульянов В.М., Технологические расчеты машин и аппаратов химических и нефтеперерабатывающих про-изводств. Примеры и задачи: Учебное

пособие. / В.М. Ульянов, А.А. Сидягин, В.А. Диков. - Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2015. - 633 с.

24. Волжинский, А. И. Химические реакторы в примерах и задачах учебное пособие / А. И. Волжинский, Н. Н. Смирнов - Л.: Химия, -1986. -224с.

25. Бутов Г.М. Расчеты химических реакторов: Учебное пособие. / Г.М. Бутов, Г. Р. Гаджиев, К.Р. Саад. -Волгоград: ВолгГТУ, 2007.- 54 с.