

УДК 547.562:661.7

Альтернативные технологии получения фенола

В.М. Закошанский

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ЗАКОШАНСКИЙ — кандидат химических наук, президент компании ILLA International, LLC. Область научных интересов: кинетика кислотно-каталитических реакций, окисление ароматических углеводов, гетерогенно-каталитические и гомогенно-каталитические процессы, алкилирование изопарафинов олефинами.

4756 Doncaster Court, Long Grove, IL 60047-6929, USA. Phone:(847)913-5861, Fax:(847)913-5872, E-mail: vlazak@illallc.com, illa.ru@illallc.com, http://www.illallc.com.

В данном обзоре не рассматриваются применявшиеся ранее способы получения фенола из бензола (сульфированием, прямым хлорированием, через циклогексан) как устаревшие и экономически низкоэффективные. Производство фенола этими методами, как правило, либо прекращено, либо если и существует (например, толуольный метод — три завода небольшой мощности в Нидерландах и Японии), удовлетворяет в основном локальные нужды в производных фенола. Значительного расширения мощностей толуольного процесса вряд ли следует ожидать в будущем. Привлекательность данного типа процессов только в одном — в отсутствии образования ацетона. Однако было бы большой иллюзией считать, что использование любого из указанных процессов в качестве рычага для решения проблемы дисбаланса по ацетону (перепроизводства последнего) экономически целесообразно.

В настоящий период в мире производится свыше 7,3 млн. тонн фенола и свыше 4,5 млн. тонн ацетона. В ближайшие 3—4 года количество производимого фенола возрастёт приблизительно на ~1,5 млн. тонн и ~0,9 млн. тонн ацетона, т.е. возрастёт примерно на 20% (отн.). Подавляющая часть фенола и ацетона производится с использованием кумольной технологии — 97% (отн.). С учётом того, что значительная часть производимого фенола и ацетона расходуется на производство карбонатных пластиков, где на 2 моль потребляемого фенола требуется только 1 моль ацетона, а другие направления не в состоянии потребить в полном объёме производимые излишки ацетона, проблема указанного дисбаланса стоит в мире достаточно остро и составляет 20—30% (отн.).

Не менее важные проблемы — снижение капитальных затрат при строительстве новых фенольных производств, снижение себестоимости производства рассматриваемых продуктов и, разумеется, вопросы экологии. Соответственно разработчики фенольных технологий уже на протяжении около 30 лет ищут альтернативные пути, которые могли бы разрешить проблему дисбалан-

са и все указанные выше проблемы. Из этих путей можно выделить следующие:

- прямое окисление бензола в фенол;
- окисление бензола с помощью N_2O в фенол;
- совместное получение фенола и метилэтилкетона (МЭК);
- увеличение селективности доминирующего на рынке кумольного процесса с целью увеличения выхода фенола;
- вовлечение ацетона в другие синтезы, в т.ч. превращение ацетона в пропилен.

В отношении альтернативных методов получения фенола без ацетона можно утверждать, что, несмотря на кажущуюся простоту (одностадийность) и ожидаемую экономическую привлекательность (нет стадии алкилирования, отказ от таких опасных продуктов, как гидропероксиды), эти процессы в ближайшие десятилетия не смогут полностью вытеснить кумольный процесс. Все разрабатываемые новые безацетоновые технологии получения фенола в случае их реализации в промышленности будут выполнять полезную, но сугубо второстепенную роль по сравнению с кумольным процессом, поскольку, во-первых, ацетон необходим для производства целого ряда пластиков и других продуктов; во-вторых, существующие производства фенол/ацетон достигнут к 2010 г. суммарной мощности более 16 млн. т/год и их никто разрушать или переводить на безацетоновые процессы не будет не только потому, что это экономически нецелесообразно, но и потому, что заменить в ближайшие десятилетия существующие мощности кумольного процесса на такие же по величине мощности безацетонового процесса практически невозможно; в третьих, на начало XXI века заменить кумольный процесс нечем.

Несмотря на последнее, рассмотрение гипотетически возможных альтернативных технологий, прошедших по крайней мере пилотные испытания, несомненно полез-

но, поскольку позволит понять перспективу появления альтернативных технологий и их ожидаемый уровень селективности в сопоставлении с уровнем, достигнутым в кумольной технологии получения фенола/ацетона.

1. Окисление бензола в фенол

1.1. Перспективы окисления бензола пероксидом водорода и кислородом

Интерес производителей фенола к прямому окислению бензола закономерен и, скорее всего, будет сохраняться ещё долгое время, так как «одностадийность» завлекает и учёные будут неуклонно продолжать поиск и исследования независимо от конъюнктуры.

Следует выделить два направления «прямого» окисления бензола: 1) гидроксирование пероксидом водорода; 2) окисление кислородом воздуха.

Окисление с помощью H_2O_2 хотя и казалось многим вполне перспективным направлением, но, как показали результаты детальных исследований данной реакции с использованием в качестве катализаторов металлов переменной валентности и других гетерогенных контактов (висмутные, ванадиевые, титановые катализаторы и контакты, содержащие соединения указанных металлов на цеолитных матрицах разной природы), к успеху не привело. Во-первых, нельзя отбрасывать неоспоримый экономический фактор — высокую стоимость H_2O_2 . Во-вторых, пероксид водорода по своей химической природе относится к числу «жестких» окислителей, что предопределяет низкую селективность реакции и по бензолу и тем более по H_2O_2 . Окисления пероксидом водорода получающегося фенола с образованием продуктов его окисления — гидрохинона, резорцина, пирокатехина и многих других побочных продуктов — избежать практически невозможно, поскольку реакционная способность фенола и его производных значительно выше реакционной способности бензола. В-третьих, использование H_2O_2 в качестве окисляющего агента в таком крупнотоннажном процессе, как получение фенола, является с точки здравого смысла нонсенсом: сначала с большим трудом и энергозатратами получают пероксид водорода, а затем половину этого пероксида превращают в ненужный продукт — воду. А с учётом того, что селективность по H_2O_2 далека от 100% и что получаемые в большом количестве сточные воды требуются очищать от следов фенола, такого рода процесс нельзя отнести к числу экологически безопасных.

Нельзя отбрасывать из рассмотрения и тот неоспоримый факт, что даже если бы всех указанных недостатков (низкая селективность, сточные воды) удалось бы избежать или решить, то и в этом гипотетическом случае процесс не смог бы выйти на требуемые мировым рынком мощности по фенолу, поскольку это потребовало бы огромных капитальных затрат на строительство значительных мощностей по пероксиду водорода.

Вариант прямого окисления бензола кислородом воздуха выглядит более привлекательным, чем пероксидное окисление. Однако и этот вариант в силу боль-

шого различия в реакционной способности исходного сырья (бензола) и получаемого конечного продукта предопределяет, что в таком процессе промышленно приемлемый выход целевого продукта может быть достигнут только ценой очень низкой конверсии исходного сырья (бензола).

Соответственно низкая величина конверсии бензола, большой объем рецикловых потоков, сложности разделения продуктов реакции и обеспечения стабильности катализатора, значительные объемы отходов производства — это те негативные особенности процесса, которые едва ли возможно преодолеть с тем, чтобы сделать его конкурентоспособным кумольному процессу.

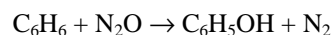
Не вызывает сомнения, что тот или иной вариант окисления бензола рано или поздно будет разработан, но сейчас, несмотря на целый ряд публикаций, внушающих оптимизм, процесс ещё очень далёк от реализации. Поэтому ожидать в ближайшее десятилетие (даже если процесс окисления бензола будет реализован в промышленном масштабе), что это поможет решить проблему дисбаланса ацетона и принципиально улучшить экономику фенольных производств, — несбыточная иллюзия.

1.2. Окисление бензола в фенол с помощью N_2O

1.2.1. ВТОР- и AlphOx-процессы

Solutia рекламирует два процесса окисления бензола в фенол с помощью N_2O . Первый из них ВТОР (Benzene-to-Phenol) направлен на решение сугубо локальной задачи — утилизация опасных отходов (N_2O) адипинового производства, второй — процесс AlphOx, направлен на решение более глобальных задач — выход на мировой фенольный рынок более простого, более дешёвого и экологически более чистого, чем традиционный кумольный, процесса получения фенола (N_2O получается из NH_3). Следует отметить, что ВТОР является неотъемлемой частью AlphOx-процесса. По этой причине, хотя эти два процесса ниже будут рассмотрены по отдельности, они имеют в значительной мере общие достоинства и недостатки.

ВТОР-процесс, формально говоря, состоит из одной химической стадии:



Внешне всё выглядит просто и химически изящно. На первый взгляд, преимущество по сравнению с кумольным процессом неоспоримо:

а) используются отходы (N_2O) адипинового производства, что удешевляет производство фенола в рамках ВТОР-процесса (+ !), и одновременно значительно улучшается экология производства адипиновой кислоты(+ !!);

б) не требуется пропилен (+ !);

в) не требуется стадии алкилирования бензола пропиленом (+ !!!), что значительно упрощает процесс;

г) в процессе не производится ацетон (+ !);

д) происходит полный отказ от опасного продукта — гидропероксида кумола (+ !!!).

Указанное позволило разработчикам (владельцам) этого процесса утверждать: «Мы думаем, что [данная технология] коренным образом изменит фенольную промышленность» [1].

Процесс ВТОР в плане его реализации продвинулся дальше, чем процесс прямого окисления бензола — он прошёл пилотные испытания [1] и «технология AlphOx прошла испытания на пилотной установке компании Solutia в Пенсаколе, Флорида» [1, 2].

Что же серьёзно настораживает в отношении этого процесса? Рассмотрим следующие факты.

1. Первый патент о процессе был уже опубликован в 1992 г., т.е. 16 лет тому назад — это вполне разумный срок для детального исследования промышленного процесса, чтобы сказать «да/нет, быть/не быть» процессу.

2. В 1996 г. заявлено об успешном проведении пилотных испытаний [1, 2].

3. В 1996 г. объявлено о том, что «компания пустит фенольный завод в Пенсаколе, как только закончится проектирование и строительство завода, и ожидается, что это произойдет в 1999 или 2000 г.» [2].

4. В 1996 г. объявляется, что компания «намеревается лицензировать новый процесс» [2].

По истечении 10 лет, несмотря на указанное выше громкое заявление о «коренном изменении фенольной промышленности», объявленные мощность, место строительства, сроки инженерных работ и, самое главное, наличие острой необходимости для компании-разработчика утилизировать отходы N_2O и, что ещё более важно, использовать ВТОР-технология для получения собственного фенола, необходимого для получения одного из важных для компании продуктов — адипиновой кислоты, промышленный ВТОР-процесс так и не реализован на практике.

Встаёт закономерный вопрос: если этот процесс является действительно реальным прорывом, как его многие рассматривают и видят в нём светлое будущее фенольного направления, неоспоримую его экономическую предпочтительность «инвестиционные затраты на завод мощностью 300 млн. фунт в год составляют 55—60% от затрат на завод получения фенола из кумола» [3], то почему ВТОР не пошёл дальше пилотных испытаний? Правда, следует заметить, что разработчики процесса продолжают давать информацию о продвижении их проекта в промышленности, которая, мягко говоря, противоречит реальным фактам состояния данного проекта:

а) с одной стороны, в 2004 г. сообщается, что строительство фенольного завода в Пенсаколе мощностью «300 млн. фунт в год» (137 тыс. т/год) [4] экономически целесообразно (см. выше), а с другой, в 2008 г. нет никакой информации о начале проектирования и строительства;

б) с одной стороны, информируют, что есть договорённость о строительстве фенольного завода в России, а

с другой, хорошо известно, что модернизация устаревших производств идёт с использованием современной кумольной технологии получения фенола и ацетона.

в) с одной стороны, появляется информация, что планируется строительство в Саудовской Аравии по «одностадийной» технологии, а с другой, однозначно известно, что в этой стране начинается строительство фенольного завода большой мощности по кумольной технологии;

г) аналогичная предыдущей ситуации в юго-восточной Азии — начинаются проекты и строительство девяти производств общей мощностью по фенолу ~1,5 млн. т/год и, насколько известно [4], все эти производства будут построены по кумольной технологии, а не по процессу ВТОР или AlphOx.

1.2.2. Технологические аспекты окисления с помощью N_2O

Укоренившаяся практика авторов данной технологии представлять и рассматривать данный процесс как одностадийный — явный нонсенс или рекламный трюк. Этот процесс, как и кумольный, является вынужденно многостадийным химически и тем более технологически. Он включает в себя:

1) сложную стадию очистки получаемого N_2O от NO и других азотсодержащих газов;

2) собственно высокотемпературную стадию окисления бензола с помощью химически «жёсткого» окисляющего агента N_2O ;

3) химическую стадию регенерации катализатора;

4) каталитическую стадию превращения и очистки газовой смеси, содержащей непрореагировавший N_2O , кислород, азот, CO и продукт неполного восстановления N_2O — оксид азота NO ;

5) химическую стадию очистки получаемого фенола.

Упрощённая схема ВТОР как составной части AlphOx-процесса, представлена на рис.1. Авторы AlphOx/ВТОР-процесса заявляют [1—3], что «стадия очистки фенола проще, чем используемая в кумольном процессе». С этим можно согласиться только в одном отношении — число колонн разделения в AlphOx/ВТОР должно быть меньше, чем в кумольном процессе.

Можно предположить, что получить фенол карбонатной чистоты в таком процессе при соответствующих энергозатратах будет более сложно, чем в кумольном процессе, поскольку:

— в кумольном процессе задача получения фенола карбонатной чистоты успешно решена и в отношении требуемой суммы примесей, и в отношении цветности товарного фенола [5];

— утверждение, что в AlphOx/ВТОР-процессе образуется всего несколько побочных продуктов, совершенно не соответствует действительности. В соответствии с условиями процесса (очень высокая температура ~400—450°C [6] и использованный сильный и жёсткий окисляющий агент N_2O) должно быть много примесей (идентифицировано более 15 и ряд неидентифициро-

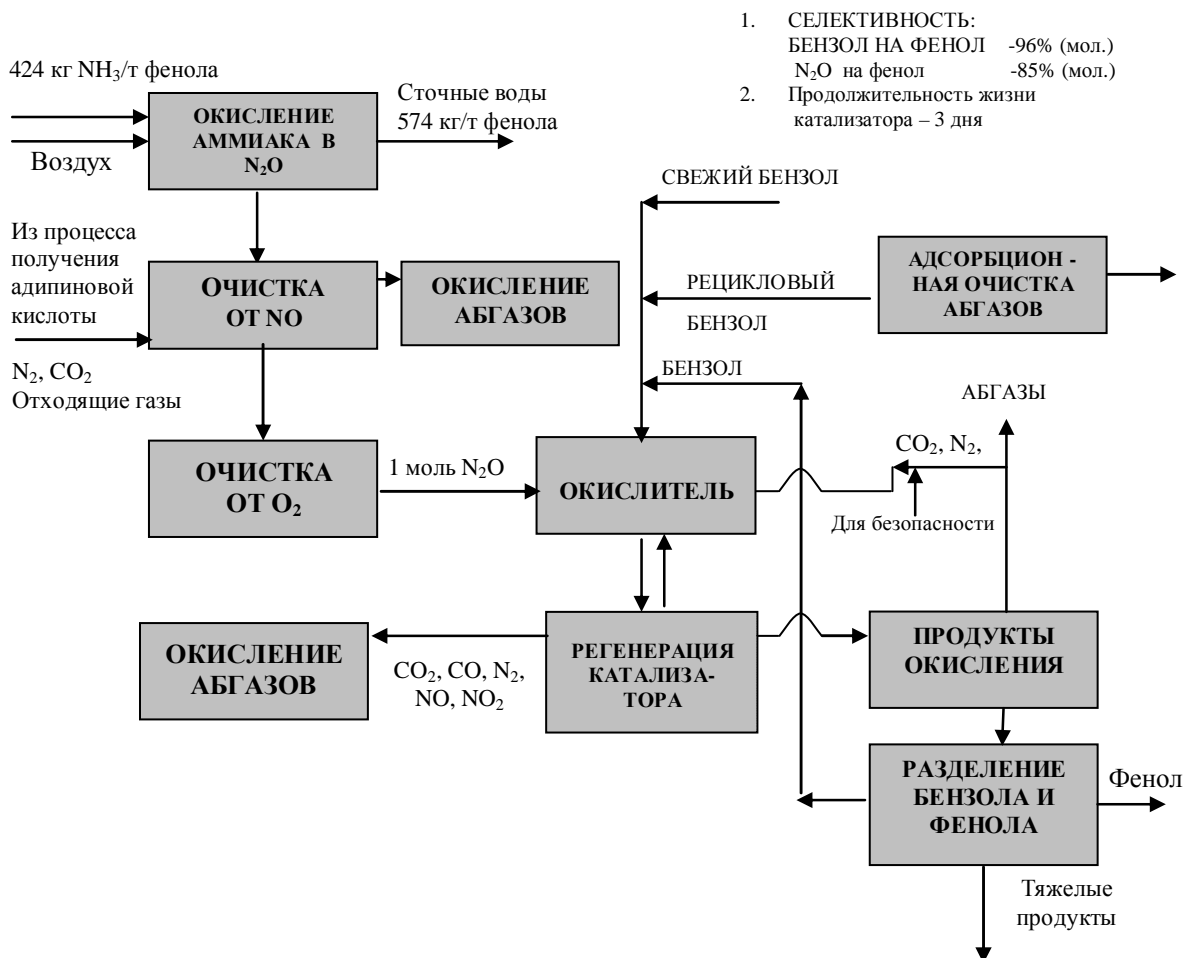


Рис. 1. Упрощенная схема AlphOx/VTOP-процесса

ванных), в том числе крезолы, производные нафталинового ряда и, как химически ни странно и неожиданно, образуется 2-метилбензофуран (2-МБФ);

— требования к цветности получаемых продуктов в такого рода химических процессах одни из самых проблематичных и трудно разрешаемых. Насколько известно, образцы фенола с пилотной установки рассматриваемого процесса не выдержали этот тест, не говоря уже о закономерном специфическом очень тяжёлом запахе образцов. Последнее может поставить под сомнение возможность использования такого фенола для карбонатных пластиков и тем более для обработки древесины.

Кроме того, сомнительно было бы считать, опираясь на результаты очень маленькой пилотной установки (0,4 кг/ч фенола), что проблем с качеством фенола не возникнет при масштабном переходе (30000:1) с пилотной установки на промышленный процесс, например мощностью 100000 т фенола в год, и утверждать, что «процесс получения фенола из бензола готов к промышленному внедрению» [3].

Общий срок жизни (~1 год) катализатора стадии окисления бензола технически вполне приемлем, но очень серьёзная техническая проблема AlphOx/VTOP — это высокая скорость дезактивации катализатора

вследствие его закоксовывания. Нетрудно экстраполировать данные, представленные авторами процесса [6], чтобы понять — в действующем процессе регенерация катализатора потребует каждые 3—5 ч, с вытекающими отсюда последствиями: необходимостью строительства батареи реакторов, возможной неполноты конверсии N₂O вследствие линейно снижающейся активности катализатора в ходе цикла контактирования, снижение селективности, как по бензолу, так и по N₂O, при попытках компенсировать падение конверсии реагентов по ходу закоксовывания катализатора за счёт повышения температуры в реакторе. Авторы представляют в публикациях [4] слишком широкий диапазон селективности процесса по бензолу (от 90 до 99%), называя свой процесс «высокоселективным процессом получения фенола из бензола». Приняв, что селективность по бензолу составит в среднем 95% (поскольку 90% — это низкая селективность), выход не утилизируемых отходов в виде кокса и других побочных продуктов составит ~42 кг/т фенола. Селективность по бензолу 95% и выход ~42 кг/т фенола вполне приемлемы для промышленного процесса. Однако эти цифры в реальности могут возрасти вдвое, что следует из заявляемого разработчиками значения селективности по бензолу 90% (минимальное

значение), но и из практики большинства промышленных процессов, работающих, как правило, с более низкой селективностью, чем закладывается в проект.

Селективность по второму реагенту в зависимости от температуры в реакторе составляет от 70 до 80%, т.е. является очень низкой, даже если принять максимальное значение. При этом, говоря об общей селективности процесса в целом, нельзя забывать, что и селективность процесса окисления аммиака в N_2O тоже далека от той, которую можно было бы назвать высокой.

Все указанные недостатки приведены совсем не для того, чтобы показать полную бесперспективность AlphOx/ВТОР (хотя факты и цифры говорят именно об этом), ведь в конце концов все стоящие перед разработчиками любых процессов проблемы со временем решаются и процессы совершенствуются. О недостатках говорится только потому, чтобы понять, в какой период времени можно ожидать реализации процесса и решить проблему дисбаланса ацетона.

Таким образом, можно сделать однозначный вывод, что появление промышленного ВТОР-процесса при всей несомненной его полезности в рамках производства адипиновой кислоты, не решит проблему дисбаланса по ацетону по следующим причинам.

1. Элементарный расчёт показывает, что если все без исключения производства адипиновой кислоты, неотъемлемой составляющей которых является наличие по сути бесплатного N_2O , построят фенольные производства, то это будет адекватно мощности по фенолу около 400—450 тыс. т/год [~5% (отн.) существующей мировой мощности]. Отсутствие на таких производствах побочного продукта (ацетона) будет эквивалентно снижению выработки ацетона на ~5% (отн.), что безусловно полезно, но они проблему дисбаланса ацетона в мире не в состоянии разрешить.

2. Строительство ВТОР-фенольного процесса экономически целесообразно только при очень крупных производствах адипиновой кислоты. Для средних и мелких производителей (таких достаточно много) строительство фенольного производства невыгодно.

3. Не вызывает сомнения, что далеко не все производители адипиновой кислоты, даже если мощности по N_2O у них достаточны для строительства фенольного производства, пойдут на такого рода строительство и по психологическим причинам и из-за конъюнктуры рынка по фенолу.

С учётом пунктов 2 и 3 снижение уровня дисбаланса по ацетону за счёт ВТОР-процесса может составить в лучшем случае 1—2% (отн.), а это тем более не решает проблему дисбаланса, который составляет 20—30% (отн.).

Компания Solutia пошла на развитие ВТОР-процесса и объявила о создании AlphOx-процесса [3], включающего в себя производство N_2O из NH_3 . Разработчики называют процесс двухстадийным, т.е. не включают стадию получения аммиака в состав общего процесса,

что принципиально неверно – по химической сути процесс все же трёхстадийный:

Упрощённый химизм AlphOx (без учёта побочных реакций)	Селективность, %
а) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	93
б) $2 NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$	80 (по NH_3) / 88 (по O_2)
в) $C_6H_6 + N_2O \rightarrow C_6H_5OH + N_2$	95 (по бензолу) / 70 — 80 (по N_2O)

N_2^* – азот, загрязнённый оксидами азота, оксидами углерода и др.

Даже если принять, что селективность превращения бензола вполне приемлема для крупнотоннажного промышленного процесса — 95% (мол.), нетрудно на основе представленных выше данных сделать однозначный вывод, что селективность по азоту катастрофически низкая. Она составляет суммарно по процессу ~50% (мол.), а по процессу с покупным аммиаком (реакции б, в) — менее 60% (мол.).

Прежде чем делать выводы о рекламируемых технических достоинствах AlphOx-процесса [1—3, 6], полезно оценить его сущность с позиций химического и технического смысла, т.е. сопоставить потребляемое сырьё и производимые из взятого сырья продукты.

В данном процессе в качестве потребляемого сырья с целью получения N_2O берутся: азот, получаемый из воздуха, водород, получаемый путём переработки органического сырья (или электролизом воды), и кислород из воздуха. Образующийся N_2O в результате реакции с бензолом даёт конечные продукты процесса: основной продукт фенол и побочные продукты – азот и воду.

Следует обратить внимание на химическую и технологическую особенности процесса*:

— весь используемый в брутто-процессе водород и $\frac{3}{4}$ направляемого в процесс кислорода превращаются ... в воду (!);

— полученный из воздуха чистый азот – (уравнение а) – превращается в экологически грязный азот N_2^* , который, нуждается в тщательной очистке от NO, CO и других примесей;

— количество побочных продуктов, точнее, отходов (азот и вода), сопоставимо с количеством получаемого целевого продукта фенола (массовое соотношение 0,9 : 1);

— общая селективность по азоту, используемому в качестве исходного сырья, составляет ~50%, соответственно выход не утилизируемых оксидов азота (NO и NO_2) составит в таком процессе ~ 160 кг/т фенола.

По сути такую схему следует отнести к категории химического нонсенса. Данный AlphOx-процесс следовало бы назвать способом совместного получения фенола, загрязнённых азота и воды, где на 1 т получаемого фенола одновременно получается 0,9 т бесполезных продуктов (~0,3 т азота и ~0,6 т воды) по аналогии с кумольным процессом, который часто именуют способом совместного получения фенола и ацетона. Если все

* Оценка сугубо предварительная, поскольку основана на литературных данных о термодинамике реакций а) – в) и не учитывает фактическую селективность всех стадий процесса.

существующие в мире фенольные производства перевести на AlphOx-процесс, то дополнительно к фенолу (~9 млн. т/год — 2010 г.) будет получаться ежегодно ~3,25 млн. т грязного азота и ~5,2 млн. т воды, требующих капиталоемких затрат на очистку.

Для реализации всего проекта в целом необходимо будет дополнительно построить мощности по производству аммиака в количестве ~3,3 млн. т/год и установки по производству водорода мощностью ~0,6 млн. т/год (~6720 млн. $\text{нм}^3/\text{год}^*$), а также установки получения азота мощностью ~2,8 млн. т/год (~2240 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$), не говоря уже о строительстве электростанций, необходимых для снабжения производств электроэнергией, паром и водой. Всё указанное как раз и будет той ценой за полное замещение кумольной технологии получения фенола на безацетоновую технологию AlphOx.

Понятно, что на один—два фенольных завода для AlphOx не потребуется столь грандиозной программы, для них аммиак можно купить на рынке. Кроме того, строительство AlphOx где-нибудь в пустыне позволит дать воду засушливым районам: так, на заводе мощностью 400 тыс. т фенола/год будет получаться ~230 тыс. $\text{м}^3/\text{год}$ воды. Правда, одновременно будет образовываться ~144 тыс. т/год (115,2 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$) загрязнённого азота.

Приведённые расчёты сделаны на основе стехиометрии реакций, не учитывающих их селективность, а с учётом реальной селективности приведенные выше расчетные цифры далеко не в пользу AlphOx-процесса.

Представленный цифровой анализ не является сарказмом, это просто тот анализ, который должны были бы сделать разработчики AlphOx, прежде чем приступить к исследованиям и проекту и объявлять в прессе о создании процесса, альтернативного кумольному, и более дешёвого по капитальным затратам.

1.2.3. Капитальные затраты при окислении бензола с помощью N_2O

Разработчики AlphOx-процесса, говоря о несомненном его преимуществе по сравнению с кумольным в плане капитальных затрат — всего 55—60% (отн.) от кумольного [6], намеренно или ненамеренно вводят себя и всех интересующихся этой проблемой в откровенное заблуждение. Судя по приведённым цифрам капитальных затрат, для кумольного процесса в расчёт производства, включая производство кумола, а для AlphOx берётся только 2/3 всех его главных химических стадий (см. рис. 1) без капитальных затрат на строительство необходимых мощностей для производства аммиака и водорода. Этот подход некорректен, так как для реализации программы даже неполного замещения кумольного процесса, т.е. только для решения программы дисбаланса по ацетону, потребуется построить дополнительные мощности производства аммиака в коли-

честве ~1,6 млн. т/год (без учёта селективности). Не учитывать эти капитальные затраты неверно, поскольку на рынке избытка аммиака в указанном количестве не существует, как и не существует избытка водорода для производства NH_3 .

Таким образом, применённый компанией Solutia приём сопоставления капитальных затрат на основе покупаемого со стороны аммиака годится только для проведения анализа производственных затрат кумольного и AlphOx-процессов, но не для сопоставительной оценки капитальных затрат данного и кумольного процессов. Авторами расчётов допущена непростительная ошибка в отбрасывании тех неотъемлемых частей процесса (по крайней мере получения NH_3), которые требуют огромных капитальных затрат, чтобы дать жизнь AlphOx-процессу. Соответственно приводимым Solutia сопоставительным цифрам [55—60 и 80% (отн.)] капитальных затрат AlphOx-процесса по сравнению с кумольным верить нельзя — они на 20—30% (абс.) выше и сами по себе, даже если отбросить необходимость капитальных затрат на производство аммиака и тем более, если учесть затраты на производство водорода, азота и получаемого из последних аммиака.

В случае промышленной реализации AlphOx-процесса в рамках глобальной задачи выхода этого процесса на мировой фенольный рынок и хотя бы частичного замещения кумольного фенола для исключения сырьевой зависимости от производителей аммиака и минимизации производственных затрат AlphOx для каждого фенольного производства потребуется строить производство аммиака и водорода. Последнее невозможно, так как в большинстве развитых стран, производящих фенол, существует запрет на строительство аммиачных производств из-за их экологической опасности. Но если даже исходить из того, что такого запрета в ряде стран нет, организовывать производство водорода и аммиака при каждом фенольном производстве, использующем технологию AlphOx, — это экономический нонсенс.

1.2.4. Производственные затраты при окислении бензола с помощью N_2O

При выборе и сопоставлении технологий, которые планируются к реализации, определяющей является стоимость не только капитальных затрат, но и производственных, поскольку капитальные затраты всё-таки разовые, а затраты на производство продукции — это постоянные ежегодные затраты, определяющие ежегодную прибыль. Если бы последняя для AlphOx имела преимущество по сравнению с кумольной, то разработчики AlphOx в своих рекламных материалах непременно бы этот факт отразили. Однако этого не произошло, поэтому на основе собственных упрощённых расчётов (см. ниже), можно сказать, что производственные затраты кумольного и AlphOx-процессов сопоставимы по величине, т.е. с точки зрения производителя фенола

*Здесь нм^3 — нормальный кубометр, т.е. приведенный к нормальным условиям.

AlphOx не имеет преимуществ перед кумольным процессом.

Стоимость фенола, полученного с помощью различных процессов*:

Процесс	ВТОР	AlphOx	Кумольный процесс
Химическое отличие	Неутилизируемый N ₂ O	N ₂ O из NH ₃	
Стоимость фенола, долл./т	486	605	502

1.2.5. Экологические аспекты окисления бензола с помощью N₂O

«В новой технологии... значительных отходов не образуется (азот и углекислый газ идут через воздушники)», «Одностадийный процесс получения фенола из бензола потенциально дешевле и экологически чище по сравнению с традиционными кумольными способами» [1, 2].

Утверждения, мягко говоря, некорректные. Во-первых, если даже принять, что селективность превращения бензола 95%, то это означает, что на тонну фенола получается 41 кг отходов — тяжелых (гликоли и др.) и легких (СО, СО₂ и т.д.) продуктов. Во-вторых, учитывая, что селективность превращения NH₃ в NO₂ составляет ~80%, и принимая, что селективность превращения N₂O такая же, нетрудно рассчитать количество оксидов азота в качестве отходов производства: их выход по процессу в целом составит ~166 кг/т фенола. Поскольку простым сжиганием, как это удается с «тяжелыми» органическими продуктами, уничтожить оксиды азота невозможно, а сбрасывать их в атмосферу через воздушники в виде газа недопустимо, при каждом фенольном заводе по технологии ВТОР и тем более AlphOx потребуется строительство минизаводов по производству HNO₃.

Как указывалось выше, в процессе AlphOx на 1 т получаемого фенола вырабатывается ~0,6 т водных стоков. Учитывая, что оксиды азота частично растворимы в воде [растворимость NO составляет 0,035, а NO₂ — 0,26% (мас.) при 20°C], а один объем воды к тому же растворяет 500 объемов аммиака, ни у одного здравомыслящего химика-технолога не хватит смелости проинести, что получаемые водные стоки не будут содержать азотсодержащих соединений. Причём количество загрязнённых сточных вод, вырабатываемых в процессе, настолько велико, что реализовать его на практике без ущерба для окружающей среды чрезвычайно сложно и дорого.

Исходя из указанного, AlphOx-процесс является проблемным и опасным с экологической точки зрения.

Проведенный анализ в отношении процесса окисления бензола с помощью N₂O приводит к следующим выводам.

* Взят уровень цен 2000 г., долл./т: бензол — 265, кумол — 411, ацетон — 384, NH₃ — 155.

1. Построение процесса, в котором большая часть исходного сырья (~50%), получение которого сопряжено с большими капитальными затратами и потреблением энергии превращается в бесполезные воду и азот, является и с химической, и с экономической точек зрения абсурдным. Поэтому ожидать решения проблемы дисбаланса по ацетону за счёт появления AlphOx-процесса не приходится ни в ближайшее время, ни в отдалённой перспективе.

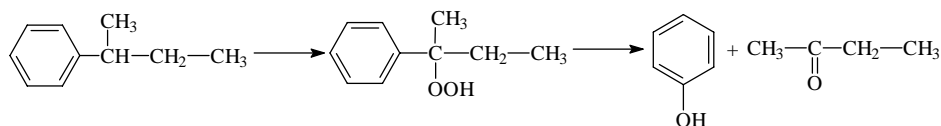
2. AlphOx-процесс — потенциально экологически опасный процесс. Даже если он будет реализован в единичном случае, то будет либо экологически грязным, либо экономически высокзатратным процессом.

3. AlphOx-процесс по существу является многостадийным, технологически сложным, капиталоемким, что в совокупности с п.1 и 2 обуславливает его полную неконкурентоспособность.

2. Совместное получение фенола и метилэтилкетона на основе втор-бутилбензола

2.1. Схема процесса и оценка его перспективности

Данный процесс в химическом и технологическом оформлении является аналогом кумольного процесса получения фенола с тем ключевым отличием, что вместо ацетона в процессе получается метилэтилкетон (МЭК). Упрощенная схема (без побочных реакций) имеет вид:



На первый взгляд вопрос, реально ли осуществить этот процесс в промышленности, не стоит. Процесс может быть реализован, но все дело в том, какой ценой, т.е. в какой мере данный процесс экономически целесообразен и в какой может создать успешный тандем кумольному процессу, чтобы решить проблему дисбаланса по ацетону.

Стоимость МЭК на мировом рынке примерно в 2 раза выше стоимости ацетона — это несомненно положительный фактор для промышленной реализации данного процесса.

Рынок бутиленов для получения втор-бутилбензола (в-ББ) значительно менее напряжён, чем рынок пропилена, а стоимость бутиленов, особенно если использовать не индивидуальные бутилены, а их смесь (бутен-1, бутен-2 и изобутилен), примерно в 2 раза меньше стоимости пропилена. К тому же, некоторые нефтепереработчики не могут выгодно утилизировать потоки смешанных бутенов, поэтому для них в этой уникальной ситуации синтез такого дорогостоящего вещества, как втор-бутилбензол, привлекателен с экономической точки зрения. Указанное — второй позитивный фактор в пользу процесса фенол/МЭК. В какой мере первый и второй факторы являются основанием для реализации

данного процесса, в значительной мере зависит от селективности этого процесса и затрат на производство.

В настоящее время рынок не пересыщен МЭК, что может рассматриваться как третий позитивный фактор, однако то количество побочного МЭК, которое получают на промышленной установке фенола мощностью 200000 т/год, несомненно будет трудно продать на рынке — мировой спрос на МЭК не настолько высок.

Вопрос перевода существующих производств фенол/ацетон на процесс фенол/МЭК для устранения дисбаланса по ацетону сомнителен, поскольку несмотря на схожесть химизма основных реакций кумольного и данного процессов, они принципиально различны по скоростям химических реакций и количеству образующихся побочных продуктов, не говоря уже о химической структуре последних, приводящих к непростым проблемам их разделения и очистки целевых продуктов.

Использование для процесса фенол/МЭК оптимальных технологических решений, реализованных в кумольной технологии, как это сделал в Заявках на патент Шелл [7], — позитивный фактор, но в то же время проблематичный с позиций патентной чистоты и с сугубо технической стороны вопроса.

При техническом анализе для оценки шансов промышленной реализации процесса фенол/МЭК использованы данные наиболее недавних патентных публикаций компании Шелл [7] (следует отметить, что компания Шелл вышла на этап пилотных испытаний, результаты которых разработчик предпочитает не сообщать) и наиболее современных лабораторных исследований компании Илла. Стадия алкилирования бензола бутиленами с целью получения *втор*-бутилбензола в данном анализе не рассматривается, поскольку автор не является специалистом в данной области. Просто принимается на основе патентных публикаций [8, 9], что такой процесс может быть реализован в промышленном масштабе.

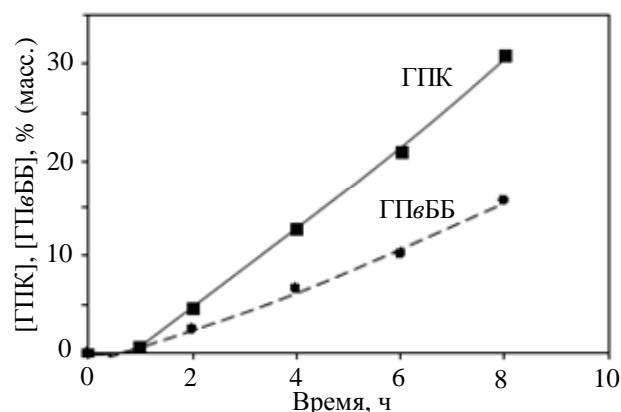


Рис. 2. Кривые накопления гидропероксидов кумола и *в*-ББ при 130 °С

(Представленные кривые получены на основе экстраполяции данных патента Шелл [8]).

2.2. Стадия окисления *втор*-бутилбензола (*в*-ББ) до гидропероксида

Данная стадия процесса окисления *в*-ББ кислородом воздуха в сравнении с аналогичной стадией окисления кумола проводится в вынужденно более жёстком температурном режиме (125—130 °С) из-за необходимости достичь приемлемой для промышленного процесса скорости окисления *в*-ББ, которая примерно в 2 раза ниже скорости окисления кумола (рис. 2)

Однако решение задачи за счёт повышения температуры наталкивается на серьёзную проблему образования большого количества побочных продуктов (рис. 3), в том числе сильных органических кислот, инициирующих образование ингибитора — фенола, который тормозит процесс и не позволяет поднять конверсию *в*-ББ (рис. 4). В результате получается замкнутый круг, из которого нет выхода при традиционном подходе к окислению такого ароматического углеводорода, как *в*-ББ. По сути дела указанные проблемы обусловлены особенностью структуры *в*-ББ, параметрами активации основной и побочных реакций.

Следует отметить, что нейтрализация образующихся органических кислот с помощью NaOH, принятая в традиционных технологиях окисления кумола, не помогает поднять скорость окисления *в*-ББ и увеличить его конверсию до промышленно приемлемой величины. Более того, несмотря на наличие NaOH и ионов Na в продуктах окисления, процесс окисления ингибируется настолько быстро (см. рис. 2 и 3), что говорить о возможности промышленной реализации такого процесса некорректно.

Исследователи Шелл [7] применили нетрадиционный подход, разработанный компанией Илла [10] для окисления ароматических углеводородов, в частности, для окисления кумола в присутствии аммиака. Аммиак с

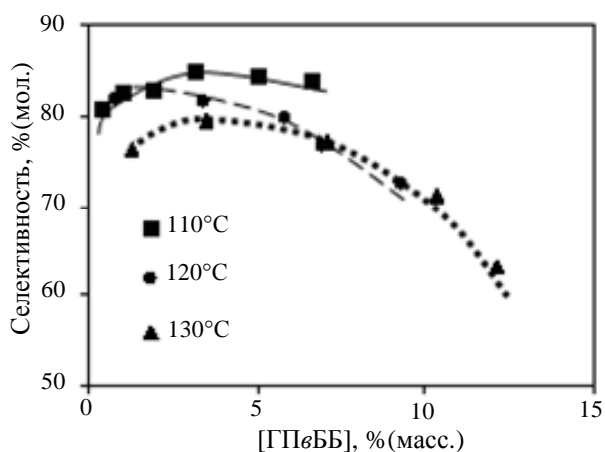


Рис. 3. Селективность окисления *в*-ББ как функция концентрации гидропероксида *в*-ББ при различных температурах [7]

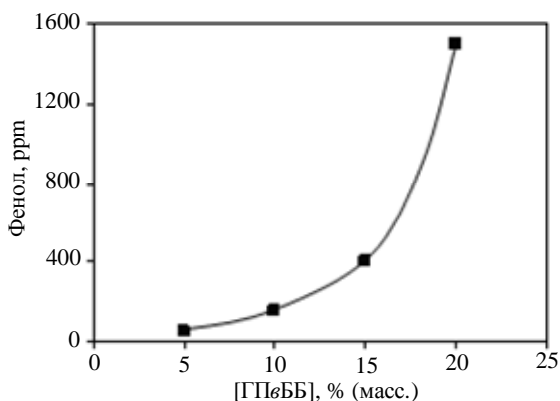


Рис.4. Образование фенола при окислении *v*-ББ [7]

большой скоростью перехватывает образующийся формальдегид с образованием гексаметилентетрамина, что резко снижает образование муравьиной кислоты, приводящей к образованию фенола – сильного ингибитора цепных реакций окисления. Кроме того, аммиак выступает в роли нейтрализующего агента органических кислот в десятки раз более эффективно, чем NaOH, который практически нерастворим в продуктах окисления. Этот приём с использованием аммиака позволяет увеличить и скорость процесса, и его селективность. Аналогичный приём использования аммиака применен компанией Шелл для окисления *v*-ББ в попытке довести данный процесс до промышленной реализации.

Второй хорошо известный приём [11], используемый Шелл [7] для увеличения скорости реакции, это проведение окисления *v*-ББ в присутствии гидропероксида кумола (ГПК), который является значительно более активным инициатором цепных реакций, чем образующийся гидропероксид *втор*-бутилбензола (ГПvББ). Однако и с этими приёмами скорость окисления *v*-ББ в процессе Шелл остаётся низкой [~1,7% (мас.)/ч ГПvББ] даже при высокой (130 °С) температуре процесса [7].

Ещё хуже ситуация с величиной конверсии *v*-ББ, которая чрезвычайно низка (только ~6% при 110 °С и

~15% при 130 °С) и в рамках упомянутой технологии увеличить её не представляется возможным. А это означает, что такого рода процесс будет значительно более энергоёмким, чем кумольный из-за больших энергозатрат на стадии концентрирования получаемого гидропероксида. Что касается селективности этого процесса, то вследствие вынужденно высокой температуры она, несмотря на очень низкую величину конверсии *v*-ББ, тоже очень низкая — 83% (мол.) при конверсии *v*-ББ ~6% при 110 °С и 62—64% (мол.) при ~15%-й конверсии *v*-ББ при 130 °С. Эти показатели, к сожалению, нельзя признать приемлемыми для крупнотоннажного промышленного процесса.

Кроме того, если применять в качестве сырья смесь *v*-ББ и кумола, то кроме побочных продуктов окисления *v*-ББ образуется большое количество побочных продуктов окисления кумола. А поскольку режим окисления по отношению к кумолу и с позиций времени пребывания, и в плане температуры неблагоприятный, селективность по кумолу настолько низкая [70—75% (мол.), несмотря на очень низкую конверсию кумола ~8—9%], что становится сомнительной правильность совместного окисления *v*-ББ и кумола, хотя экономически этот процесс за счёт низкой стоимости сырья имеет право на существование.

Основные показатели процесса совместного окисления *v*-ББ и кумола: 110—130 °С, [ГПvББ] = 13—14% (мас.), селективность — 70—64% (мол.), [фенол] = ~500ppm, pH ≈ 2 (при расчете селективности не учтено образование пропифенона).

В процессе окисления *v*-ББ, разрабатываемом компанией Илла, преодолен ряд указанных недостатков. Во-первых, конверсия в 2—3 раза более глубокая (рис. 5а), во-вторых, что значительно важнее, достигнутая селективность на 5—10% (абс.) выше (рис. 5б), чем в процессе Шелл.

Из данных рис. 5 нетрудно увидеть, что прогресс в данном процессе возможен, но достигнутая величина селективности [65% (мол.) при концентрации ГПvББ 30% (мас.)] значительно уступает селективности ку-

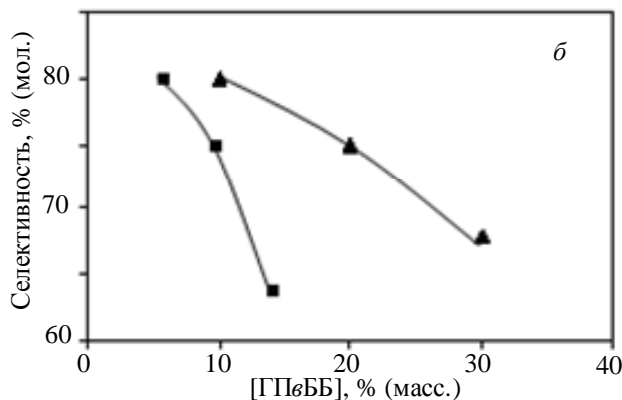
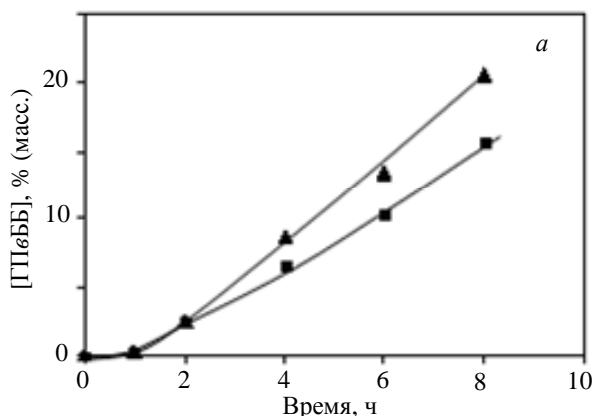


Рис. 5. Скорость накопления гидропероксида *v*-ББ (а) и селективность окисления *v*-ББ как функция концентрации [ГПvББ] (б):

■ — процесс Шелл; ▲ — процесс Илла

мольного процесса [$\sim 95\%$ (мол.) при концентрации ГПК 30% (мас.)].

Проблему низкой скорости окисления ν -ББ преодолеть принципиально невозможно, поскольку скорость является по сути предельной — температурный ресурс повышения скорости исчерпан из-за резкого возрастания образования побочных продуктов при росте температуры, т.е. резкого снижения селективности процесса. Соответственно предопределено, что объём реакторов окисления ν -ББ при условии достижения приемлемой для промышленного процесса селективности не менее 80% (мол.) будет в 3 — 4 раза больше, чем объём реакторов в кумольной технологии. Это означает, что капитальные затраты в процессе получения фенола через ν -ББ всегда будут значительно больше, чем через кумол для завода эквивалентной мощности.

2.3. Стадия разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола

Для реализации этой стадии исследователи Шелл пошли по тому же пути, который использовали для процесса окисления ν -ББ, — по пути применения в своём процессе уже отработанных и успешно реализованных в промышленности известных и хорошо зарекомендовавших себя на практике приёмов [12—15] кумольного процесса. А именно, исследователи Шелл отказались от разложения гидропероксида в «кипящем» процессе (тепло отводится легко испаряющимся МЭК) [16] и перешли на гомогенный двухстадийный процесс (тепло отводится охлаждающей водой), судя по описанию их заявки на патент [7], повторяющий разработанный в Илла процесс разложения ГПК [12—15]. С сугубо технической стороны вопроса — это единственно правильный подход, поскольку при технологии «кипящего» процесса или других, помимо указанной, технологий разложения ГПК конечные результаты (безопасность и селективность) были бы прогнозируемо катастрофические.

Следует отметить, что селективность процесса разложения гидропероксидов даже при химически и технологически правильной организации первой и второй стадий в значительной степени зависит от селективности стадии окисления ароматических углеводородов. Поскольку селективность окисления ν -ББ, в отличие от окисления кумола, низкая, ожидать высокой селективности стадии разложения технического ГП ν -ББ не приходится — неизбежное следствие законов кинетики и действующих масс. А если к тому же в качестве сырья используется не индивидуальный гидропероксид и сопутствующие ему побочные продукты, а техническая смесь гидропероксидов ν -ББ и кумола (и соответствующих им побочных продуктов), как это осуществляется в процессе Шелл, то оптимизировать и первую и вторую стадию этого процесса в плане селективности принципиально невозможно из-за различной реакционной способности метилэтилфенилкарбинола (МЭФК) и диметилфенилкарбинола (ДМФК), являющихся основными побочными продуктами в составе технического гидропероксида, приводящих к образованию димеров и слож-

ных фенолов и негативно влияющих на качество получаемого фенола.

Если в рамках промышленного кумольного процесса достигнут выход α -метилстирола из ДМФК 90% (мол.) [13, 14], то селективность превращения ДМФК в присутствии МЭФК составит не более 50% (мол.). Что касается превращения собственно МЭФК в соответствующий олефин, то его селективность даже в оптимальных условиях низкая. В результате ожидаемый выход побочных продуктов, так называемой фенольной смолы, здесь составит более 300 кг/т фенола, т.е. в 5 — 10 раз выше, чем в кумольном процессе, реализованном по оптимальной [15, 17] технологии.

2.4. Стадии разделения и очистки целевых продуктов

Количество микропримесей, включая нежелательные соединения карбонильного ряда, образующиеся в объединённом процессе (процесс Шелл с техническим гидропероксидом — смесь ГП ν ББ и ГПК) и негативно влияющих на качество фенола, возрастает в несколько раз по сравнению с кумольным. Это несомненно приведёт к росту энергетических и капитальных затрат, не говоря уже о проблемах очистки фенола от новых примесей, нетипичных для фенола, получаемого по кумольной технологии.

Схема разделения образующихся продуктов значительно усложняется и удорожается и потому, что в процессе получают одновременно три товарных продукта (фенол, ацетон и МЭК) вместо двух в кумольном, а также из-за образования более широкого спектра побочных продуктов, кроме того, высококипящий ν -ББ не так просто отделить от фенола, как кумол. Даже если объединённый процесс структурно будет увязан с рядом расположенным кумольным, то и тогда ожидать простоты и экономичности разделения получаемых продуктов разложения технических гидропероксидов не приходится. Переработка и очистка МЭК до чистоты товарного продукта сложнее проблем с ацетоном, поскольку МЭК не полностью смешивается с водой в любых пропорциях и образует азеотроп с водой на стадии дистилляции. Соответственно капитальные затраты по процессу в целом предсказуемо будут значительно выше, чем в кумольном процессе.

Эксплуатационные затраты, не говоря уже об эксплуатационных проблемах, в такого рода объединённом процессе возрастут на 1 т производимого фенола в сравнении с кумольным процессом.

Экологическая сторона этого объединённого процесса в силу огромного количества образующихся альдегидов и органических кислот на стадии окисления и не утилизируемых отходов на стадии разложения (даже в случае их крекирования и сжигания остатков) многократно хуже кумольного. К тому же МЭК обладает сильным запахом, так что возникнет проблема при неконтролируемом выбросе в атмосферу.

Исходя из указанного выше, даже если такого рода процесс будет реализован в промышленном масштабе и

если он из-за более низкой стоимости сырья окажется экономически предпочтительным (в чём автор статьи сохраняет закономерный пессимизм), то маловероятно, что процесс когда-либо сможет составить конкуренцию кумольному по капитальным и эксплуатационным затратам. В силу указанного, к сожалению, очень маловероятно, что объединённый (фенол—МЭК—ацетон) процесс сможет даже частично решить проблему дисбаланса ацетона на мировом рынке.

Что касается необъединённого (ГПББ не содержит ГПК) процесса (фенол/МЭК), то с технической стороны его реализация намного предпочтительнее объединённого, но уровень экономической проработки этого варианта пока недостаточен, чтобы сделать окончательный прогноз.

3. Кумольный процесс получения фенола/ацетона

3.1. Общая схема и лицензиары кумольного процесса

Несмотря на главную проблему данного процесса – нестабильную конъюнктуру потребления ацетона на мировом рынке, существующие производства продолжают наращивать мощности, активно строятся новые производства фенола/ацетона. Это предопределяется, в первую очередь, ростом потребности в карбонатных пластиках и отработанностью технологий кумольного процесса. Поскольку рынок этих пластиков еще очень далёк от насыщения, можно предсказать, что в ближайшие 10 лет темпы роста производства фенола [~5% (отн.)/год] сохранятся. До 2010 г. планируется построить новые производства

общей мощностью по фенолу ~1,5 млн. т/год, что составит ~20% по отношению к существующим мощностям (~7,5 млн. т/год). Причём, большая часть новых производств по кумольной технологии приходится на районы юго-восточной Азии.

Следует признать, что кумольный процесс производства фенола-ацетона – один из сложнейших процессов нефтехимии, а в силу протекания его через гидропероксид – один из очень опасных. Скорее всего, именно это предопределило, что ключевых лицензиаров фенольных технологий в мире совсем не так много (пять-шесть): Кэллогг (США) лицензировал базовый процесс ВР (British Petroleum); Ламмус (США) лицензировал процесс Илла Интернешнл (США) и GE (базирующийся на процессе ВР); ЮОП (США) лицензировал процесс Allied; Мицуи (Япония) в основном разрабатывает технологии для собственных производств; Илла Интернешнл (США—Россия) лицензирует собственные технологии.

Вновь входящие в рынок лицензирования инженерные компании не имеют в своём инженерном пакете современных технологий и, как правило, получают технологии из вторых-третьих рук в силу вынужденного выхода из бизнеса тех лицензиаров, чей технический пакет морально устарел.

Из представленного перечня нетрудно сделать вывод, что большинство компаний лицензируют не собственные разработки, а полученные в «наследство». Соответственно, если они и проводят усовершенствование старых технологий, то в основном на сугубо инженерном уровне. А разработчиков новых фенольных технологий в мире вообще один-два. И насколько известно автору, в мире существует только один научный центр (Илла), целенаправленно занимающийся

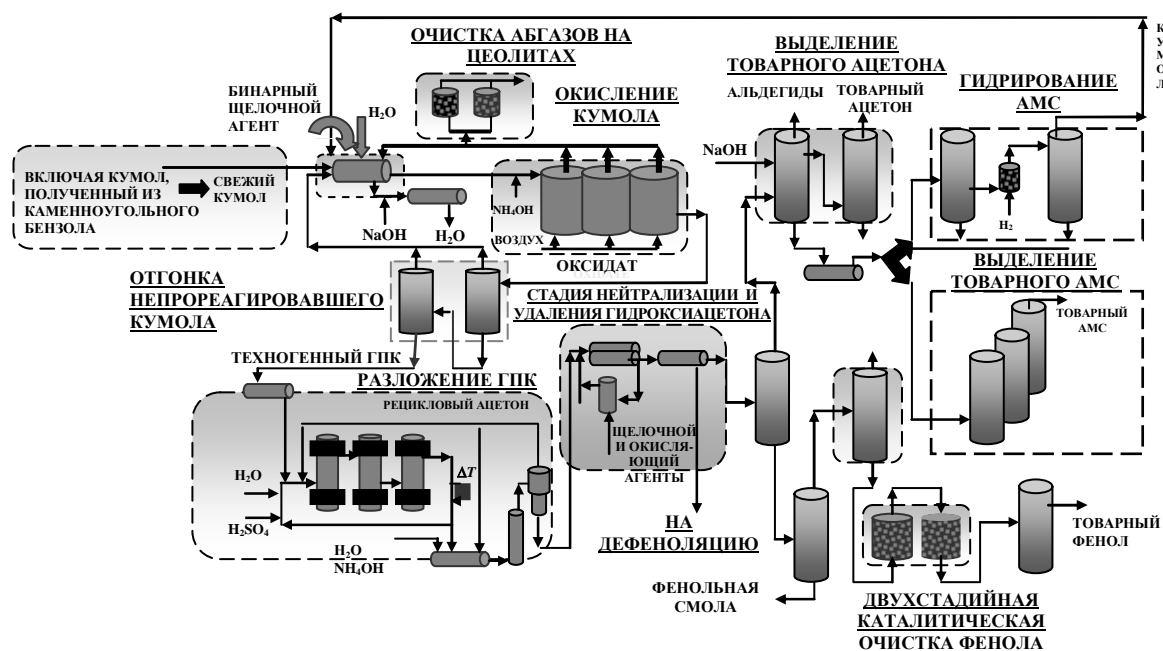


Рис. 6. Упрощённая схема фенольного процесса

▭ — кардинальные ключевые и технологические изменения, предложенные компанией Илла, в сравнении с традиционными процессами и процессами других лицензиаров; АМС — α-метилстирол

глубокими научными исследованиями, направленными на коренное усовершенствование кумольного процесса, и решением «болевых» точек традиционного процесса, а также разработкой систем управления и контроля, проектированием на основе собственных фенольных технологий и их лицензированием, а также пуском. Скорее всего, именно комплексность подхода предопределила лидерство Илла и преимущество её технического пакета лицензируемых технологий, а также успех пуска этих технологий. Безусловно, внутри компаний-производителей фенола существуют небольшие исследовательские группы, но, как правило, замороженные разработки и усовершенствования, а также инженерные поправки большинства лицензиаров не носят прорывного характера, а качество этих разработок и поправок, судя по многочисленным обследованиям заводов, осуществляемых компанией Илла с целью их модернизации и наращивания мощности, нельзя признать удовлетворительными.

На рис. 6 представлена упрощённая схема фенольного процесса Илла, на базе которого рассмотрен оптимальный процесс настоящего и будущего с целью показать, какие части процесса, болевые точки и проблемы разрешены в период 1980—2007 гг. в кумольном процессе получения фенола/ацетона.

Общеизвестно, что технические показатели процесса определяют три ключевые его стадии – окисления кумола, разложения ГПК и очистки фенола от примесей. Показатели остальных (вспомогательных) стадий процесса практически одинаковы во всех типах лицензируемых технологий.

3.2. Стадия окисления кумола в ГПК

Главная проблема данной стадии — образование ингибиторов, приводящих к побочным продуктам и соответственно к снижению селективности.

На практике используют три принципиально разных

подхода в решении этих проблем — ингибирования и селективности:

а) применение так называемого «мокрого» (эмульсионного) окисления кумола (рис. 7а), где с помощью воды и Na_2CO_3 , подаваемых в реакторы, пытаются понизить ингибирующую роль образующегося фенола [18] (процесс ВР);

б) применение физического метода (понижения температуры процесса и соответственно резкого, в десятки раз! — увеличения объёма реакторов) в так называемом «сухом» окислении кумола (процесс ЮОП, рис. 7б) [22, 23];

в) применение в «сухом» и «мокром» способах окисления кумола химического метода, позволяющего предотвратить образование ингибитора фенола с помощью химической «ловушки» (NH_3), перехватывающей образующийся формальдегид, что предотвращает образование муравьиной кислоты и соответственно фенола (процесс Илла, рис. 7в) [19].

Представленные на рис. 7 данные о достигнутых на практике величинах селективности и соотношениях объёмов реакторов ($a : б : в = 1,3 : 3 : 1$) показывают, что химический метод имеет заметное преимущество в плане капитальных затрат (значительно меньший объём реакторов), а достигнутое значение селективности [94,5% (мол.)] сопоставимо с селективностью физического метода (б).

Высокая селективность окисления кумола успешно достигается в методах в б) и в), но оптимальным с точки зрения автора является химический метод предотвращения ингибирования, поскольку одновременно происходит снижение капитальных затрат и повышается селективность.

Другие достоинства и недостатки сопоставляемых методов рассмотрены в опубликованной литературе [20, 21].

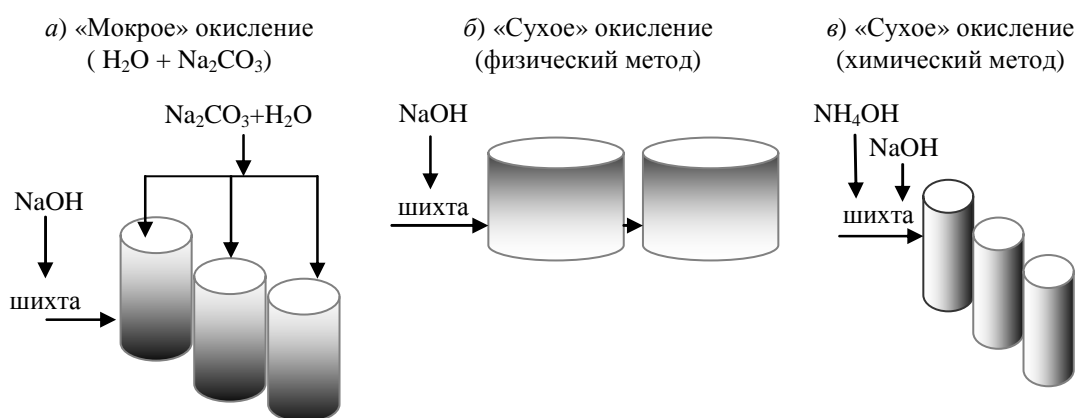


Рис. 7. Три метода достижения высокой селективности окисления кумола:

а — «мокрое» окисление ($\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$), 108—95 °С*, отн. объем* 1,4 м³, давление 4—5 ати, селективность 94% (мол.);

б — «сухое» окисление (физический метод), 95—90 °С*, отн. объем* 3 м³, давление 1 ати, селективность ~95% (мол.);

в — «сухое» окисление (химический метод), 108—95 °С*, отн. объем* 1 м³, давление 4—5 ати, селективность 94,5% (мол.).

(Звездочкой отмечены результаты на основе патентных данных и расчётов по экспериментальным данным и кинетической модели Илла)

3.3. Стадия очистки абгазов

Стадия очистки абгазов не вносит большого вклада в расходные показатели фенольного процесса, но сбрасывать со счетов 3—7 кг кумола/т фенола тоже недопустимо, так как именно эта стадия влияет на экологию. На практике существуют три подхода в решении этой проблемы: дожиг абгазов; сорбция кумола с помощью активированного угля; сорбционный метод очистки абгазов от кумола и метанола с помощью цеолитных адсорбентов.

В плане качества очистки абгазов от всех органических продуктов метод дожига следует признать лучшим, но с экономической позиции этот метод худший, поскольку сжигать ценный продукт кумол, количество которого даже при минимальных потерях 3 кг/т фенола составит 3000 т/год (в расчёте на мощность по фенолу 100 тыс. т/год), вряд ли разумно.

Сорбционный метод явно морально устарел, хотя и успешно справляется с очисткой отходящих в атмосферу газов от кумола и органических кислот. Серьёзные недостатки этого метода — неспособность чистить от метанола и низкий срок службы — 1—1,5 года.

Предпочтительнее метод очистки на цеолитных адсорбентах (процесс Илла), с помощью которых успешно решаются все главные задачи. Цеолиты имеют сопоставимую с углями адсорбционную ёмкость; одинаковую с углями степень очистки от кумола и кислот; очищают от метанола; срок их службы не менее 3 лет (предположительно

7 лет); их применение исключает ежегодные остановки и затраты на перегрузку адсорбента.

Следует отметить, что проблема экологически чистых газовых выбросов в кумольном процессе успешно разрешена.

3.4. Стадия концентрирования ГПК

Эта стадия инженерно проста и практически во всех лицензируемых технологиях по своей технологической сути и инженерному оформлению одинакова. Потери селективности на этой стадии составляют от 0,1 до 1,2% (абс.) и предопределяются скорее химической идеологией процесса окисления кумола, чем инженерным оформлением стадии концентрирования. При низких pH в реакторах окисления кумола стадия концентрирования становится опасной. При использовании NaOH для обработки рециркулируемых потоков кумола или подачи NaOH в реакторы окисления кумола потери ГПК (соответственно и кумола) возрастают до ~1,2% (абс.). Однако эти проблемы безопасности и химических потерь ГПК успешно разрешены в последние 10 лет за счёт применения NH₃ на стадии окисления кумола. На рис. 8 показан уровень потерь на стадии концентрирования ГПК в традиционной и усовершенствованной технологиях.

3.5. Стадия разложения технического ГПК

Именно данная стадия фенольного процесса, а не стадия окисления кумола, определяет фенольный процесс в

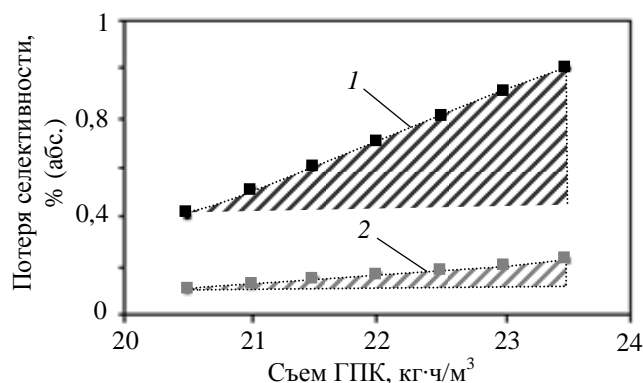


Рис. 8. Уровень потерь при концентрировании ГПК в зависимости от съема ГПК (pH оксидата):

1 — традиционный процесс; 2 — процесс с NH₃ (Илла)

целом с позиций его селективности, безопасности и образования микропримесей, мешающих получению качественных товарных продуктов — фенола и ацетона. Высокими показателями стадии разложения ГПК вполне исправляются плохие показатели стадии окисления. И наоборот, если показатели стадии разложения низкие, то, как бы ни были хороши показатели стадии окисления кумола, низкая селективность на стадии разложения ГПК «съедает» достижения, завоёванные на стадии окисления, и в результате общие показатели процесса становятся неудовлетворительными.

Процесс окисления кумола — медленно (от нескольких до десятков часов) протекающий процесс независимо от типа применяемой технологии. Поэтому управление и контроль таким процессом, хотя и протекающим с большим выделением тепла, реализовать достаточно легко. И он реализован в разного вида технологиях, т.е. у разных лицензиаров в общем-то одинаковым и приемлемым в плане безопасности образом.

Процесс разложения ГПК — очень быстро (секунды!) протекающий экзотермический процесс, в котором температура разложения ГПК может из-за теплового эффекта реакции достигнуть более 700 °С. Обеспечение высокого уровня безопасности такого экзотермического процесса при одновременном достижении максимально возможной селективности является трудной научно-технической задачей. Вот почему с момента пуска в 1949 г. (Дзержинск, Россия) первого фенольного завода по кумольной технологии шёл длительный поиск оптимальной технологии разложения ГПК.

Если не рассматривать практически ушедшие в прошлое низкоселективные одностадийные процессы разложения ГПК, то можно выделить три ключевые двухстадийные технологии, которые эксплуатируются и принципиально отличаются друг от друга по следующим составляющим процесса: гомогенный и гетерофазный («кипящий») процессы; состав реакционной среды — эквимолярный и в избытке ацетона; способ снятия тепла — испаряющимся ацетоном и охлаждающей водой; тип реакторов на 1-й и 2-й стадиях процесса; тип

Основные характеристики и показатели процесса разложения ГПК

Параметр	«Кипящий» метод (Келлогг, Мицуи, Шелл, Sunoco/ЮОП)	Гомогенный процесс (Sunoco/ЮОП)	Гомогенный процесс (Илла)
Концентрация H ₂ SO ₄ , ppm			
1 стадия	450—700	100—200	150—180
2 стадия	450—700	100—200	10—30
Реакционная среда			
ацеон/ фенол	1,05:1	1:1	1,3:1
Компьютерный пуск процесса	Принципиально невозможен	Отсутствует	Реализован на всех установках
Компьютерное управление	Принципиально реализуемо	Отсутствует, затруднено*	Реализовано на всех установках**
Число уровней защиты процесса	1	1	1
Теоретически возможный выход АМС*, % (мол.)	74	80	93
Выход АМС факт. *, % (мол.)	~65	67—74**	89—92,5**
Выход фенольной смолы*, кг/т фенола	90	70	45
Гидроксиацетон, ppm	1800—2000	1500—1700	1300
Оксид мезитила, ppm	500	300—200	<50

* Опубликованные данные, данные обследования компанией Илла действующих производств, результаты кинетических исследований Илла, результаты моделирования процессов на пилотных установках Илла.

**а) В рекламных материалах Sunoco/ЮОП сообщают о выходе АМС ~85 [22, 23], однако умалчивается, на какой конкретно установке и при какой ее мощности этот результат достигнут. Вполне возможно, что это пилотная установка, поскольку в противном случае о достижении этого результата безусловно бы знали кто-либо из производителей фенола;

б) О достигнутом в промышленных условиях выходе АМС ~90—92,5% в процессе Илла (ФАН-2000) известны все установки и их мощности (GE — ~ 350 тыс.т /год, INEOS — две установки по 200 тыс. т/год, FCFC — 200 тыс. т/год, FQ — 42 тыс.т фенола /год).

катализаторов и их концентрации на 2-й стадии процесса — H₂SO₄ и NH₄HSO₄.

Достигнутые практические результаты каждой из указанных технологий представлены на рис. 9 и в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 позволяет увидеть и понять, что проблема создания безопасного, компьютерно-управляемого и одновременно высокоселективного

процесса разложения ГПК нашла наиболее эффективное решение в рамках разработанной Илла и успешно используемой в промышленной практике технологии ФАН-2000. Причём важно, что впервые создан процесс разложения ГПК, в котором реализованная логика безопасности и защиты процесса не препятствует, а помогает достижению максимальной селективности.

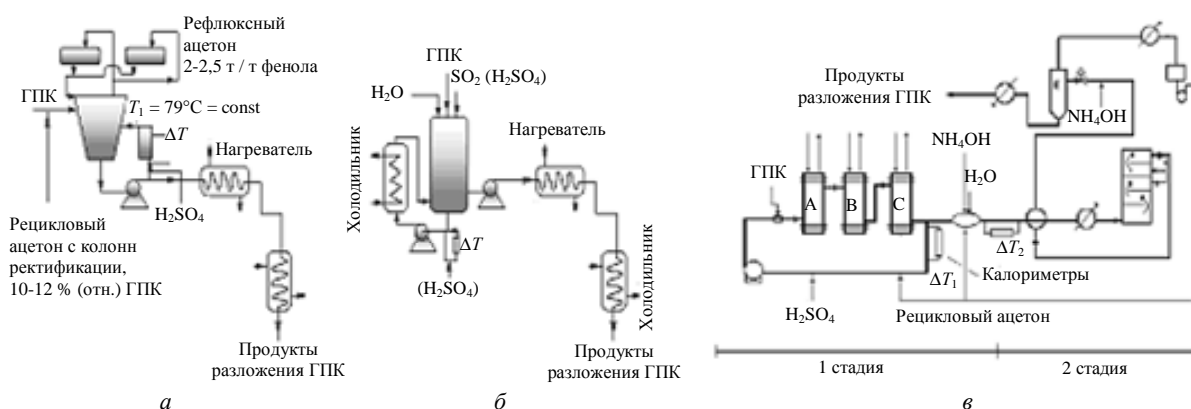


Рис. 9 Упрощённые схемы процесса разложения ГПК:

а — «кипящий» метод (Келлогг, Мицуи, Шелл, Sunoco/ЮОП); б — гомогенный процесс (Sunoco/ ЮОП); в — гомогенный процесс (Илла)

3.6. Проблема качества фенола

Эта проблема была долгое время ахиллесовой пятой фенольного процесса. Она и в настоящее время доставляет головную боль многим производителям фенола. Причина в том, что все разработчики технологий очистки фенола, включая автора данной статьи, ошибочно использовали для очистки от микропримесей (а многие и до сих пор применяют) только кислотные катализаторы (различного типа сульфокатиониты и цеолиты кислотного типа). Детальные исследования в научно-исследовательском фенольном центре Илла показали, что такой подход имеет право на существование только в узко ограниченном диапазоне примесей в феноле-сырце. В особенности это касается ГА, который превращается в 2-метилбензофуран (2-МБФ) на катализаторах кислотного типа. Исходя из указанного, исследователи Илла пошли по пути, который кардинально решает главную проблему превращения гидроксиацетона и альдегидов сначала с использованием NaOH [24], а на втором этапе обработки фенола-сырца с применением кислотных катализаторов цеолитного типа или сульфокатионитов [25] для очистки фенольного потока от органических соединений непредельного ряда. Несмотря на то, что идейно подход оказался абсолютно верным, технологически он далеко не оптимален и обладает рядом серьёзных недостатков.

Логическим развитием данного подхода являлось создание тоже двухстадийной очистки фенола, но с тем принципиальным отличием, что на первой стадии полное удаление ГА происходит на специально разработанном гетерогенном катализаторе, а вторая стадия очистки осуществляется с использованием традиционных гетерогенных кислотных катализаторов, предпочтительно цеолитного типа. Поэтому вряд ли корректно утверждать, как это делается в [22, 23], о создании «Нового процесса получения фенола ультравысокой чистоты компаниями Sinoso/ЮОП». Во-первых, нет ничего нового в том, что используется обработка фенола щёлочью для удаления гидроксиацетона (ГА), а затем поток сырого фенола поступает на катионитную очистку – это не более чем модификация старого подхода, от которого отказались по целому ряду весомых причин. И, во-вторых, нет никакой ультравысокой чистоты — рекламируемый диапазон характеристик фенола находится в рамках требований к фенолу карбонатной чистоты.

Результаты процесса двухстадийной очистки Илла на гетерогенных катализаторах 1-й и 2-й стадий представлены на рис. 10а, б.

Как видно на рис. 10а, катализатор 1-й стадии успешно решает задачу очистки фенола от гидроксиацетона даже при экстремально высоких (в ~5÷10 раз) значениях концентрации ГА в феноле-сырце реального промышленного процесса. Срок непрерывной работы катализатора без регенерации составляет не менее 1,5 года.

Уровень очистки фенола от примесей на катализаторе 2-й стадии (кислотный цеолитный катализатор) зна-

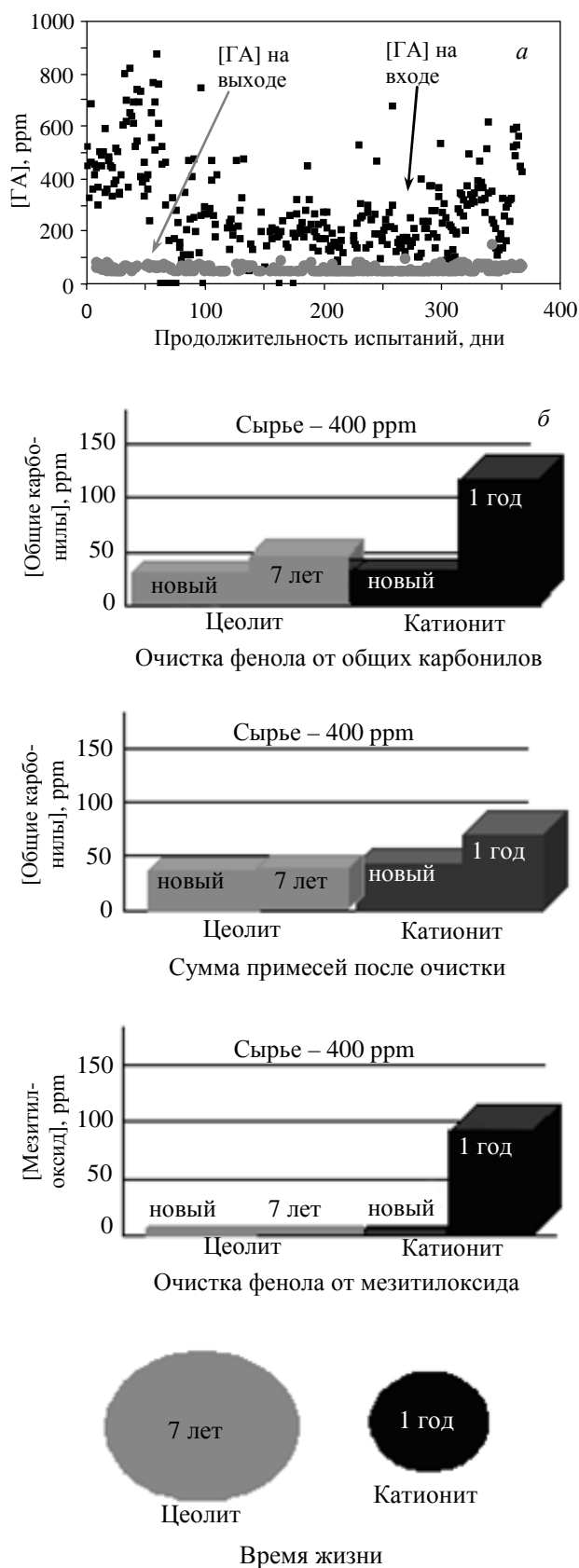


Рис. 10. Очистка фенола-сырца от примесей на гетерогенном катализаторе Илла (а, первая стадия) и цеолитном катализаторе (б, вторая стадия)

Таблица 2

Качество товарного фенола

Компонент	Концентрация, %(мас.)		
	в сырье	после катионитного катализатора	после технологии Илла
Общие карбонилы	0,0327	0,0080	0,0050
Гидроксиацетон	0,0800	0,0000	0,0000
Ацетон	0,0003	0,0003	0,0003
Оксид мезитила	0,0530	0,0047	0,0015
Кумол	0,0010	0,0010	0,0004
α -Метилстирол	0,0400	0,0100	0,0010
2-Метилбензофуран	0,0000	0,0120	0,0012
Общие примеси	0,1743	0,0180	0,0052

чительно превышает показатели, характерные для всех известных сульфокатионитов (табл. 2). Подтвержденный промышленной практикой срок непрерывной работы катализатора 2-й стадии без регенерации составляет 7 лет.

Уровень показателей чистоты получаемого фенола после двустадийной очистки соответствует уровню, предъявляемому к фенолу, используемому для производства карбонатных пластиков, т.е. проблема создания эффективной технологии получения фенола карбонатной чистоты кардинально разрешена.

3.7. Расход сырья и энергоносителей по процессу в целом

Исходя из практически достигнутых, а не рекламируемых тем или иным лицензиаром данных о селективности основных стадий фенольного процесса и значениях физических и химических потерь на вспомогательных стадиях процесса, общая селективность в фенольном процессе по потребляемому кумолу в расчёте на фенол составляет от 93,9 до 97,1% (мол.) (1360 и 1315 кг/т соответственно). Рекламируемые значения расходного коэффициента ниже 1315 кг/т являются скорее спекулятивными, чем реальными. Значение 1315 кг/т однозначно подтверждает, что кумольный процесс получения фенола является одним из самых высокоселективных крупнотоннажных нефтехимических процессов.

В зависимости от применяемой технологии разложения ГПК уровень расхода пара в оптимальных технологиях, насколько известно автору, составляет от ~4,2 до 2,2 т/т фенола. Причём оптимальным значением следует признать ~4,2 т/т фенола, а значение 2,2 т/т достигается за счёт практически полной интеграции тепла, что сопряжено с большими сложностями для тех, кто непосредственно эксплуатирует процесс. Расход охлаждающей воды составляет ~300—350 м³/т фенола и сопоставим во всех типах лицензируемых технологий.

Расход сырья и энергоносителей фенольного процесса:

Общая селективность процесса (кумол/фенол),% мол	93,9÷97,1
Расходный коэффициент, кг кумола/т фенола	
отсталых производств (устаревшая технология)	1400÷1600
после модернизации	~1360
с использованием новейших технологий	1315÷1320*
типичный для вновь пущенных производств**	1320÷1335
Расход пара, т/т фенола	
отсталых производств (устаревшая технология)	10÷12
современных технологий	2,4÷4,2

* Рекламируемое в печати и представляемое в «Технических предложениях» рядом лицензиаров значение расходного коэффициента кумол/фенол <1315 кг/т является либо откровенной спекуляцией, либо критерием непрофессионализма.

** Ни одно из вновь пущенных производств не использует в полном объеме новейшие технологии.

Исследователям Илла удалось на практике доказать, что расходный коэффициент не зависит от мощности производства. В частности, после коренной реконструкции по технологиям Илла ключевых стадий процесса (окисления кумола и разложения ГПК, ранее работавших по технологии Келлогг), имеющих мощности ~450 и 42 тыс.т/год фенола, достигнутая селективность указанных стадий по сути одинакова и составляет для окисления кумола — 93,6 и 94,5% (мол.) соответственно; для разложения ГПК (по выходу АМС) — 91,7 и 92,5% (мол.) соответственно.

Таким образом, производство в 10 раз меньшего размера достигло более высокой селективности. Значения общей селективности по кумолу (расходный коэффициент) обоих производств после реконструкции только двух указанных стадий тоже практически равны и составляют ~1330 кг/т фенола. Причём, следует отметить, что во время реконструкции стадии окисления кумола объём реакторов не изменялся (изменялся только тип технологии), несмотря на наращение мощности производств во время реконструкции на 17 и 13% (отн.), т.е. объём реакторов и режим в реакторах (более высокая, чем требуется, температура) далеко не отвечают оптимальному. Оба производства (одно из полностью отсталых, другое из посредственных) вышли в группу лидеров по уровням селективности и безопасности. При работе этих же производств на нагрузках, отвечающих проектным, расходный коэффициент составлял ~1315 кг/т фенола. Реконструкция позволила технически отсталое и убыточное производство превратить в современное и прибыльное.

Для процессов с показателями селективности вполне среднего уровня общая селективность процесса естественно хуже: от 1330 до 1350 кг кумола/т фенола. Информация Sunoco/ЮОП в [23] о достигнутом значении расходного коэффициента 1303 кг/т относится к разряду неудачной рекламы или попыткой выдать желаемое за

действительное. Авторы [22] даже не удосужились проверить, что если принять за истину значения сообщаемых ими цифр селективности стадии окисления 95% (мол.) и выхода АМС 85% (мол.) [22] на стадии разложения и при этом отбросить все химические и физические потери на вспомогательных стадиях процесса, то в этом случае легко рассчитываемое значение расходного коэффициента обязано быть не ниже 1330 кг/т фенола, а с учётом потерь кумола и целевых продуктов на вспомогательных стадиях расходный коэффициент составит от 1330 (отсутствие потерь) до 1340 кг/т фенола. Следует также отметить, что Supoco/ЮОП, говоря об уникальном значении расходного коэффициента 1303 кг/т фенола, умалчивают, на каком конкретно производстве получены указанные цифры, и не приводят ни одного доказательства, что они могут быть достигнуты.

Если опираться не на рекламные и спекулятивные, а на доказанные практикой показатели селективности лучших технологий, можно сделать вполне объективные выводы:

а) селективность процесса на любом производстве определяется не его размером и мощностью, а уровнем селективности всех отдельных стадий процесса;

б) отсталые производства с устаревшей технологией можно превратить в производства, отвечающие современным требованиям безопасности, селективности и экономически эффективные;

в) окупаемость реконструкции при переводе производств-среднячков (в плане селективности и уровня физической изношенности оборудования) на современные технологии по опыту Илла составляет не более 2 лет. Экономический эффект от реконструкции морально устаревших технологий по понятной причине значительно выше, чем производств 15—20-летней давности, но и последние экономически выгодно реконструировать для производителей фенола;

г) селективность процесса в целом при использовании лучших технологий составляет 97,1% (мол.)

Размер вновь строящихся производств и их показатели селективности также определяются уровнем применяемых технологий. Что касается экономической эффективности производств в плане их мощности, то увеличение последней по понятным причинам предпочтительнее. Однако увеличение мощности в отрыве от эксплуатационной гибкости этих производств предлагать неверно. Максимальная единичная мощность определяется в основном стадией окисления кумола как самой медленной. Чем выше объём реакторов окисления кумола, тем, как правило, выше селективность, но тем менее управляемыми (гибкими) к вынужденно изменяемой на практике нагрузке становятся эти реакторы, и тем большую несут в себе потенциальную энергетическую опасность. Учитывая все факторы (капитальные затраты, селективность, конверсию кумола, управляемость и потенциальную энергетическую опасность), оптимальный съём ГПК с единицы объёма реакторов не должен превышать 18—22 кг/(м³·ч).

При необходимости для производителя больших мощностей (300—400 тыс. т/год фенола и более) наиболее целесообразно, учитывая сказанное, а также для исключения ситуации, когда из-за непредвиденных и вынужденных остановов небольшого узла процесса приходится останавливать всё производство, предпочтительно строить несколько параллельных ниток мощностью по 150÷200 тыс. т/год.

Таким образом, современный кумольный процесс в рамках лучших внедрённых в промышленность технологий обладает очень высокой селективностью и отработанностью всех его частей. Поэтому вряд ли правильно считать его устаревшим и требующим замены. Напротив, он обладает значительными преимуществами по сравнению со всеми альтернативными технологиями. Реализация такого современного процесса на существующих производствах может помочь на первом этапе решения проблемы дисбаланса ацетона вполне эффективно, поскольку в рамках морально устаревших технологий традиционного кумольного процесса химические потери фенола несопоставимо выше, чем химические потери ацетона. Что касается дисбаланса ацетона, то даже не вполне экономически эффективная технология переработки ацетона в пропилен, которая в значительной мере зависит от конъюнктуры цен на пропилен, решает проблему дисбаланса более кардинально, чем любая из рассмотренных альтернативных технологий.

Не следует также забывать, что возможности дальнейшего улучшения показателей кумольного процесса получения фенола далеко не исчерпаны. По представлениям специалистов Илла существуют подходы к улучшению селективности стадий окисления кумола и разложения ГПК и, что самое главное, позволяющие превратить процесс в практически безотходный и предельно экономичный. Однако указанное, если и возможно, то не в рамках традиционной технологии, рассмотренной выше.

4. Безотходный кумольный процесс получения фенола/ацетона (WEPP)

Поскольку в рамках данного анализа рассматривается настоящее и будущее фенольного процесса на базе разработок, дошедших до этапа пилотных испытаний, следует упомянуть безотходный процесс получения фенола-ацетона (WEPP), разрабатываемый в компании Илла. Данный процесс по химической сути относится к семейству кумольного метода получения фенола/ацетона. В технологически неизменном виде он включает только одну стадию кумольного метода — стадию окисления кумола, остальные — технологически принципиально иные, в том числе стадия разложения ГПК. Химическая и технологическая сути этого процесса рассмотрены в [26—28]. Лабораторные исследования процесса во всех его частях успешно завершены, пилотная установка пущена в январе 2007 г. Первый этап теоретической трудно предсказуемого результата масштабного перехода 10000:1 получения ГПК, не содержащего побоч-

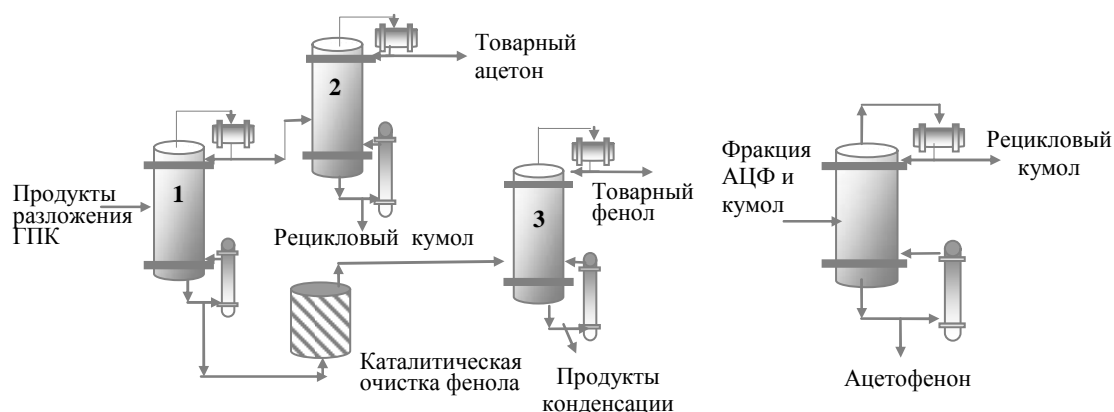


Рис. 11. Схема разделения продуктов разложения ГПК в процессе WEPP
АЦФ — ацетофенон

ных продуктов, протекает успешно, и практические результаты соответствуют проектным показателям. Установка продолжает эксплуатироваться с целью определения времени жизни применяемого адсорбента. Если адсорбент выдержит запланированный срок жизни более 1 года и за указанный период не произойдет ухудшения показателей разделяемых продуктов, будет реализован второй, но кратковременный (не более 1—2 месяцев) этап пилотных испытаний с масштабным переходом 10 : 1, когда объем адсорбера будет уже близок к требуемому для промышленной установки. Ожидания успеха при масштабном переходе 10:1, конечно, значительно более предсказуемы, чем на первом этапе. Тем не менее, только после получения результатов испытаний укрупнённой пилотной установки можно будет сделать выводы о данной технологии получения фенола/ацетона.

На основании результатов первого этапа испытаний ожидаемый расход кумола составит 1283—1285 кг/т фенола, т.е. селективность по кумолу составит 99,5% (мол.) Второе важное отличие и преимущество WEPP по сравнению с традиционной кумольной технологией — в безопасности и простоте (рис. 11) стадии разложения ГПК, низких энергозатратах схемы разделения продуктов разложения ГПК и высочайшем качестве получаемых продуктов. Привлекает и простота перевода традиционной кумольной технологии на технологию WEPP.

Однако пока не будут закончены все этапы пилотных испытаний стадии сорбции-десорбции разработчик процесса Илла считает преждевременным и некорректным заявлять о создании прорывной технологии. Представленные данные Илла об этом процессе носят сугубо предварительный характер.

Выводы

1. Альтернативные безацетоновые технологии получения фенола на 2008 г. в научном и инженерном аспектах не доведены до уровня, позволяющего ожидать их реализацию в ближайшие 10 лет в масштабе, который позволил бы решить проблему дисбаланса ацетона.

2. Современный кумольный процесс получения фенола и ацетона характеризуется следующими показателями: предельно возможный уровень селективности 97% (мол.) — расходный коэффициент кумола на фенол 1315 кг/т; уровни безопасности и экологичности отвечают современным требованиям; кардинальным образом решены все вопросы, относящиеся к качеству получаемых товарных продуктов; процесс является и останется доминирующей технологией на ближайшие десятилетия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chemical Week, 1997, January 1/5.
2. Chemical Market, v. 250, № 27.
3. Chem. Eng., 2004, September, p. 17.
4. Tecnon OrbiChem, 2005, Iss. 19.
5. Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I., Griaznov A.K. US Patent № 5502259, Int. Cl. C07C 037/68. Appl. № 290258; Filed Aug. 15 1994; Patented March 26 1996.; Патент РФ № 2266275, МКИ C07C 39/04. № 2004111561/04; заявл. 16.04.2004; опубл. 20.12.2005, Бюл. 2005. № 35.
6. Uriarte A.K., Rodkin M.A. e.a. 3rd World Congr. on Oxidation Catalysis. San Diego, California. September 21—27, 1997, p. 857.
7. Appl. USA № 20040236152, Int. Cl. C07C 049/175, Filed Jan. 21 2004. Printed Nov. 25 2004.
8. US Patent № 5059736, Int. Cl. C07C 2/00. Appl. USA № 19900514060; Patented Oct. 22 1991.; US Patent № 5191136, Int. Cl. C07C 2/00. Appl. US № 19910756692; Patented March. 02 1993.
9. Авт. Свид. СССР № 936991, МКИ B01J 37/30, № SU936991; опубл. 23.06.1982.
10. Zakoshansky V.M., Griaznov A.K., Vasilyeva I.I. e.a. US Patent № 5908962, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 09/020,395; Filed Feb. 09 1998; Patented Jun. 01 1999; Патент РФ № 2146670, МКИ(7) C07C 409/10, № 98108236/04; заявл. 29.04.1998; опубл. 20.03.2000.
11. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.Н. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 191 с.
12. Zakoshansky V.M. US Patent № 5254751, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 944688; Filed Sept. 14 1992; Patented Oct. 19 1993.

13. *Zakoshansky V.M. e.a.* US Patent № 6225513, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 09/331,019; Patented May 01 2001.
14. *Zakoshansky V.M., Griaznov A.K., Vasilyeva I.I.* US Patent № 6057483, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 09/148853; Filled Sept. 04 1998; Patented May 02 2000.
15. *Zakoshansky V.M.* AIChE Sec. Int. Aromatics Processing Conf., New Orleans, Louisiana, March 30—April 3, 2003, p. 794.
16. *Zakoshansky V.M.* AIChE First Int. Aromatics Procedures Conf., New Orleans, Louisiana, March 10—14, 2001, p. 166—174.
17. *Zakoshansky V.M.* 2nd Asia Phenol/Acetone & Derivatives Markets, Shanghai, February 24—25, 2005.
18. US Patent № 2663740, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 275012; Patented Dec. 22 1953.
19. *Закошанский В.М.* Процессы нефтепереработки и нефтехимии. Сб. науч. тр. к 75-летию ВНИИНефтехим. СПб.: ГИОРД, 2005, с. 89—107.
20. *Закошанский В.М., Артемов А.В., Антоновский В.Л.* Современное состояние и пути интенсификации получения фенола и ацетона кумольным методом. Сер. нефтепереработка и сланцепереработка. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988, вып. 6, 56 с.
21. *Закошанский В.М.* Межд. конф. «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых», СПб, 12—15 сентября, 2006 г.
22. *Schmidt R.J., Lankton S.P., Bhide M., Keenen S.R., Gilpin S.M.* AIChE Third Int. Aromatics Processing Conf., New Orleans, Louisiana, April 25—29, 2004, p. 491.
23. *Schmidt R.J.* 3rd Asia Phenol/Acetone & Derivatives Markets, Peking, February 23—24, 2006.
24. *Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I.* US Patent № 6066767, Int. Cl. C07C 37/68, Appl. № 09/247388; Filed Feb. 10 1999; Patented May 23 2000; *Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н.* Нефтепереработка и нефтехимия. Инф. сб. ЦНИИТЭнефтехима, 2000, №12, с. 34—38.
25. *Закошанский В.М., Малиновский А.С., Цедербаум В.Г., Тоцев В.Д., Васильева И.И., Петров Ю.И.* Патент РФ № 2111203, МКИ(6) C07C 39/04, № 93053966/04; заявл. 01.12.1993; опубл. 20.05.1998, Бюл. №14, с. 296.
26. *Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I.* US Patent № 6252124, Int. Cl. C07C 037/08, Appl. № 301605; Filed Apr. 29 1999; Patented Jun. 26 2001.
27. *Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I., Tsyganov I.A.* AIChE Second Int. Aromatics Processing Conf., New Orleans, Louisiana, March 30—April 3, 2003, p. 756.
28. *Закошанский В.М., Васильева И.И.* Патент РФ № 2125038, МКИ(6) C07C 39/04, № 96120810/04; заявл. 24.09.1996; опубл. 20.01.1999, Бюл. № 2.