

УДК 547.562:66.06

Проблемы разделения и очистки продуктов при промышленном получении фенола

В. М. Закошанский

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ЗАКОШАНСКИЙ — кандидат химических наук, президент компании ILLA International, LLC. Область научных интересов: кинетика кислотно-каталитических реакций, окисление ароматических углеводородов, 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

Концентрация кумола в техническом гидропероксиде кумола (ТГПК), поступающем на стадию разложения, предопределяет химические особенности и состав образующихся побочных продуктов, а вследствие этого и принципиально отличающуюся организацию потоков продуктов на стадии их ректификации и очистки от примесей, негативно влияющих на качество товарных продуктов — фенола и ацетона.

К числу основных примесей, ухудшающих потребительские свойства товарных продуктов, относятся алкилароматические, непредельные, карбонильные соединения, в частности кумол, α -метилстирол (АМС), оксид мезитила (ОКМ), форон, 2-метилбензофуран (2-МБФ), гидроксиацетон (ГА), крезолы, альдегиды и др. Наличие жестких требований к качеству товарных продуктов, выделяемых из многокомпонентной смеси основных веществ и примесей, фазовые диаграммы которых характеризуются наличием многочисленных различных особых точек — минимальных, максимальных, седловинных и тангенциальных азеотропов [1—3] — определяет сложную многоколонную и энергозатратную схему ректификации.

1. Технологии разделения продуктов

Существующие технологии разделения продуктов методом ректификации в зависимости от содержания кумола в техническом ГПК, поступающем на стадию разложения ГПК, подразделяются на три принципиально отличающихся между собой типа:

тип 1 — продукты разложения ТГПК, содержащие 1—3% (мас.) кумола и 15—17% (мас.) воды;

тип 2 — продукты разложения ТГПК, содержащие 10—13% (мас.) кумола и 10—12% (мас.) воды;

тип 3 — продукты разложения ТГПК, содержащие 28—30% (мас.) кумола и 5—6% (мас.) воды.

Содержание кумола определяет концентрацию солей в продуктах, поступающих со стадии нейтрализации H_2SO_4 . Представленные в табл. 1 данные позволяют сделать вывод, что увеличение содержания кумола приводит к закономерному снижению концентрации солей в продуктах разложения, т.е. тип 3 предпочтительнее типа 2, а худшим является тип 1.

Но в любом случае для всех типов продуктов требуется коалесцерная очистка от солей, чтобы исключить

Таблица 1

Содержание солей (сульфата натрия) в продуктах разложения ГПК на стадии нейтрализации при 50 °С в зависимости от концентрации кумола и воды

(Na_2SO_4 —водная фаза = 20,55% мас.)

Кумол, % (мас.)	Содержание сульфата (ppm) и H_2O (% (мас.)) при объемном соотношении продуктов разложения ГПК к водной фазе					
	1:1		1:3		1:5	
	Na_2SO_4	H_2O	Na_2SO_4	H_2O	Na_2SO_4	H_2O
0	2626	16,26	1794	17,52	1690	16,51
10	1012	12,01	700	11,98	619	10,53
20	391	9,49	238	9,52	175	8,32
28	189	7,56	85	7,55	80	6,22
34	102	5,24	46	5,33	30	5,24
40	56	3,85	23	4,38	17	4,68

забивку ими теплообменной аппаратуры на стадии разделения продуктов.

Разное содержания кумола в продуктах, поступающих на разделение, определяется разным составом ТГПК, поступающего на стадию разложения, а это, как уже отмечалось, приводит к значительному различию количества образующихся в процессе примесей. Последнее вынуждает применять отличающиеся стратегии и технологии очистки фенола и ацетона.

Разное содержание воды от 5 до 17% (мас.) в продуктах определяется растворимостью последней в феноле/ацетоне в зависимости от содержания кумола. Различия количества кумола и воды в свою очередь предопределяет: а) разный состав потоков уже после первой колонны разделения продуктов и, как следствие, разный состав продуктов всех последующих колонн разделения, что вынуждает менять технологию разделения продуктов; б) значительное различие энергетических затрат в процессе в целом.

Именно разное содержание кумола приводит к тому, что технологии разложения ГПК и технологии разделения получаемых продуктов после разложения принципиально различны. Более того, на практике существуют только три указанных типа технологий и эксплуатируются они в очень узком диапазоне концентрации кумола ($\pm 1\%$ абс.) во всех существующих видах технологий разложения ГПК.

Все указанное предопределяет невозможность произвольного изменения концентрации кумола в техническом ГПК и в продуктах, поступающих на стадию их разделения. Вот почему заявлять в патентах не строго определенное или сверхширокое содержание кумола в ТГПК, как это делается в [4, 5], является намеренной или ненамеренной попыткой введения в заблуждение пользователей процесса и патентной экспертизы.

Очень серьезные проблемы на стадии разделения продуктов разложения ГПК наблюдаются в первом типе технологии, т.е. при низком (1—3% (мас.)) содержании кумола. Именно эта технология характеризуется самым высоким расходом пара, наибольшим количеством рециклов и самым высоким содержанием примесей в фенольном потоке. Основной причиной этого является высокое содержание воды из-за низкого содержания кумола. Казалось бы, избыток воды относительно содержания углеводов позволяет достаточно легко и успешно решить проблему азеотропной отгонки АМС и кумола от фенола и получения как чистой углеводородной фракции, так и очищенного от углеводов фенола. На самом деле наличие азеотропа вода-фенол с температурой кипения, близкой к температурам кипения азеотропов вода-углеводороды, в случае избытка воды неминуемо приводит к значительным потерям фенола с дистиллятом, что вызывает высокие затраты (щелочи и пара) на тщательную очистку углеводородного потока от фенола, необходимую для возврата кумола на стадию окисления последнего. Кроме того, из-за наличия высокого содержания воды (15—17% (мас.)) отогнать воду от фенола без огромных потерь последнего невозможно.

Но самое важное: наличие воды в разделяемом на первой колонне потоке фенола и ацетона приводит к тому, что практически весь ГА идет по фенольному потоку, а это приводит к тяжелым проблемам очистки фенола от ГА и образующегося 2-МБФ.

Фенольный поток, получаемый в первом типе технологии, содержит значительные количества воды (>15% (мас.)), кумола и АМС (>2—3% (мас.)), чрезвычайно высокую концентрацию ГА — 0,2—0,4% (мас.), большие количества ОКМ и 2-МБФ. По этим причинам даже применение высокоэффективных колонн, использование многочисленных рециклов, каталитической очистки на сульфокатионитах и даже экстрактивной или азеотропной дистилляции не позволяет получить фенол-сырец с низким содержанием примесей. Кроме того, наличие большого количества воды в продуктах, поступающих на стадию разделения, приводит к чрезвычайно высокому расходу пара (10—12) т/т фенола.

Следует отметить еще одну негативную особенность первого типа технологии выделения товарных продуктов — необходимость использования в колоннах вакуума в тех частях технологии разделения, где без вакуума в принципе можно обойтись. В свою очередь применение вакуумной ректификации не позволяет эффективно использовать рекуперацию тепла и соответственно практически исключает возможность снижения расхода пара.

Ацетоновый поток в первом типе технологии содержит много альдегидов, что приводит к высокому расходу щелочи и необходимости поддержания высоких флегмовых чисел на колонне выделения товарного ацетона.

Таким образом, первый тип технологии при низком содержании кумола в ТГПК можно рассматривать как архаичный и не имеющий будущего. Хотя понятно, что заводы, работающие по такой схеме, будут продолжать эксплуатироваться, поскольку реконструкция стадии разделения продуктов и перевод её на экономически более целесообразные схемы при более высоком содержании кумола требует значительных капитальных затрат. Тем не менее не вызывает сомнения, что отказ от технологии с низким содержанием кумола экономически целесообразен.

Схема разделения продуктов, содержащих 10—13% (мас.) кумола (тип 2) и ~10% (мас.) воды, является оптимальной как с энергетической точки зрения, так и в плане отгонки примесей. Отличительной особенностью данной схемы является надежная работа колонны разделения ацетонового и фенольного потоков. Однако, как показали результаты исследований, даже незначительное превышение нагрузки по сравнению с проектом резко ухудшает эффективность работы этой колонны по отгонке ГА из фенольного потока. Кроме того, требуемое точное поддержание оптимального содержания воды и углеводов в питании колонны не всегда выполнимо на практике, что приводит к увеличению концентрации ГА в феноле из-за образования азеотропа ГА—фенол. Важным преимуществом данной схемы является то, что при оптимальных нагрузке и соотноше-

нии углеводороды/вода удается избежать больших потерь фенола с углеводородами (кумол и АМС). Соответственно для очистки углеводородов от фенола не требуются значительные затраты пара и реагентов. Следует также отметить, что именно в этой колонне при проектной нагрузке обеспечивается достаточно эффективная очистка фенола от кумола и большей части оксида мезитила.

Фенольный поток, т.е. кубовый продукт указанной колонны, получаемый во втором типе технологии, содержит очень мало кумола, ниже 0,1%(мас.), АМС >2—3%(мас.), ГА = 0,0008—0,0030%(мас.) и незначительные количества оксида мезитила, 2-МБФ и воды.

Для тщательной очистки фенола от этих примесей требуется установка высокоэффективной колонны гидроэкстрактивной дистилляции, в первую очередь, из-за наличия в потоке 2-МБФ. Применение гидроэкстрактивной дистилляции приводит к большому количеству водных стоков и соответственно высокой энергоёмкости (расход пара составляет 4—5 т/т фенола по процессу в целом), несмотря на рекуперацию практически 50%(отн.) тепла. Основной вклад (~50—70%(отн.)) в эту величину расхода пара вносит как раз колонна экстрактивной дистилляции.

В третьем типе технологии продукты разложения, содержащие 28—30%(мас.) кумола, в плане распределения ГА по ацетоновому и фенольному потокам сопоставимы с продуктами технологии по второму типу. Однако высокое содержание кумола приводит к тому, что углеводородный поток содержит значительно большее по массе количество фенола, чем в первом и втором типах технологии. Последнее приводит к большим затратам щелочи и заметному увеличению капитальных затрат на стадии отмывки рецикловых потоков кумола по сравнению с наблюдаемыми в технологии второго типа.

Как показывают расчеты и опыт эксплуатации, расход пара в технологиях разделения продуктов, содержащих 10—13 и 28—30%(мас.) кумола, оказывается сопоставимым, несмотря на снижение в последнем типе энергозатрат на стадии концентрирования продуктов окисления. Это объясняется тем, что затраты пара на отделение 28—30%(мас.) кумола от фенола на стадии

разделения продуктов оказываются более высокими, чем при разделении продуктов, содержащих 10—13%(мас.) кумола.

Таким образом, распределение ГА, АМС, фенола и воды при разделении продуктов, содержащих 1—3, 10—13 и 28—30%(мас.) кумола, а также затраты пара, принципиально различны (табл. 2) и являются следствием содержания кумола в ТПК и растворимости воды в феноле — ацетоне.

Исходя из представленных данных, а также данных по селективности стадии разложения ГПК, нетрудно сделать вывод, что предпочтительным является второй тип продуктов 10—13%(мас.) кумола. Но для всех типов технологий характерной проблемой является наличие ГА, что в очень значительной степени предопределяет энергоёмкость стадии разделения продуктов разложения ГПК.

2. Очистка фенола и ацетона

Указанные выше три типа состава разделяемых продуктов, отличающихся содержанием кумола и воды, приводят к закономерным последствиям — принципиально различным технологиям ректификации этих продуктов. Таким образом, рассматривать, как влияет содержание кумола и воды на эффективность очистки от примесей методом ректификации в отрыве от типа применяемой технологии разделения не вполне корректно. Фактически для каждого из трех типов продуктов разложения требуются индивидуальные подходы, даже если количество примесей во входном потоке одинаковое. Важно понять, как и в какой мере метод ректификации позволяет решать проблемы отделения примесей от ацетона и фенола.

2.1. Ацетон

Главная проблема при очистке ацетона — неустойчивость его к окислению, определяемая параметром, который принято характеризовать временем КТ (kinetic time), при котором ацетон должен сохранять устойчивость к окислению под влиянием KMnO_4 , а именно КТ должно быть > 4 ч в соответствии с требованиями потребителей ацетона. На практике по непредсказуемым причинам КТ может падать до 3 ч, 1 ч и даже до 15 мин,

Таблица 2

Относительное распределение между углеводородным и фенольным потоками ГА, АМС и фенола и затраты пара для разных типов технологий разделения продуктов разложения ГПК

Тип технологии	Содержание кумола, %(мас.)	Компонент, % от питания						Затраты пара по технологии в целом, т/т фенола*
		ГА		АМС		Фенол		
		Поток углеводородов	Фенольный поток	Поток углеводородов	Фенольный поток	Поток углеводородов	Фенольный поток	
1	1—3	Отс.	100	50	50	3—7	97	10—12
2	10—13	98	2	75	25	0,5	99,7	6—6,5
3	28—30	98	2	100	Отс.	4	97	5

* Расход пара дан без учета организации схем глубокого интегрирования тепла.

что принципиально неприемлемо. При эксплуатации для решения часто возникающей проблемы снижения КТ ниже допустимой нормы подходят сугубо упрощенно, увеличивая подачу щелочи при обработке ацетонового потока. Однако такой подход далеко не всегда помогает решить проблему и, кроме того, приводит к резкому увеличению количества образующегося диацетонового спирта (ДАС), т.е. к заметной потере ацетона и ухудшению его качества из-за содержания в нем ДАС.

Второй подход повышения КТ — это направление «альдегидной головки» ацетоновой колонны на стадию разложения ГПК, где, как считалось, часть альдегидов уничтожается в результате протекания реакции альдольной конденсации. Ошибочность этого подхода применительно к двустадийной технологии разложения ГПК доказана в лабораторном эксперименте и опытом эксплуатации двустадийных процессов разложения ГПК, осуществляемых при значительно более низкой концентрации кислотного катализатора в сравнении с одностадийным процессом. И указанное объясняется не только пониженной концентрацией кислоты, но и тем, что применение кислотного катализатора для осуществления реакций альдольной конденсации с химической точки зрения является нонсенсом.

Третий подход — это направление так называемой альдегидной головки на стадию нейтрализации кислотного катализатора, где при избытке щелочи пытаются провести реакции альдольной конденсации. С химической точки зрения подход абсолютно верный, поскольку щелочные катализаторы, в отличие от кислотных, эффективны в реакциях альдольной конденсации. Однако обратимость рассматриваемых реакций и низкая растворимость щелочи в ацетоне приводят к тому, что этот подход позволяет решить проблему очистки от альдегидов лишь частично. Кроме того, обратимость указанных реакций приводит к тому, что в колоннах разделения продуктов из альдолей вновь образуются альдегиды.

Все указанные методы повышения КТ ацетона, так или иначе основанные на организации рециклов потоков альдегидов и альдолей, т.е. на образовании замкну-

того круга, из которого практически нет вывода альдегидов и альдолей, приводит к ухудшению качества ацетона, в том числе к неустойчивости ацетона к окислению — понижению значения КТ. Отсутствие информации о количественном и качественном влиянии примесей на величину КТ и невозможность вывода альдегидов и альдолей из потоков рециркулируемых в процессе продуктов приводили в тупик исследователей качества ацетона на протяжении десятилетий.

Указанная проблема потребовала детального изучения состава микропримесей и влияния каждой из них на величину КТ. Результаты исследований показали, что существует множество причин падения величины КТ ацетона. Рис. 1 дает представление, как влияют на величину КТ ацетона, в частности, альдегиды и альдоли. Кроме того, установлено, что повышение эффективности ацетоновых колонн (увеличение числа тарелок, высоты колонн и т.д.) является необходимым, но недостаточным условием для достижения требуемого значения КТ. В частности, даже незначительное превышение проектных нагрузок сильно снижает величину КТ. Ключ решения проблемы КТ состоит в размыкании указанного замкнутого круга для удаления из разделяемых потоков альдегидов и альдолей.

Впервые путь разрыва замкнутого круга был найден в [6]; указанная технология позволила получить устойчивое значение $КТ > 15$ ч. Интересным и обещающим для практики методом выглядит также путь окислительного превращения альдегидов, представленный в разработке [7], где также разрывается замкнутый круг.

Использование для очистки ацетона окисляющих агентов ($KMnO_4$, H_2O_2 и др.) известно задолго до [8]. Детальная экспериментальная проверка указанных патентов однозначно показала, что эти методы не найдут промышленного применения по очень многим причинам, которые в данной статье не рассматриваются. Эти методы очистки ацетона можно использовать лишь в препаративных целях (что тоже известно задолго до [8]), а не в крупнотоннажном производстве.

Приведенные примеры влияния альдегидов и альдо-

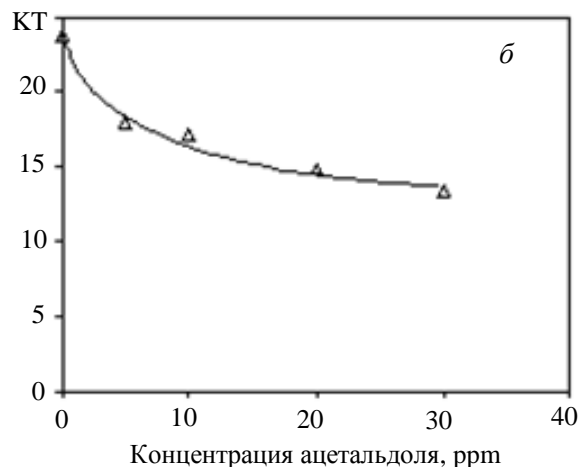
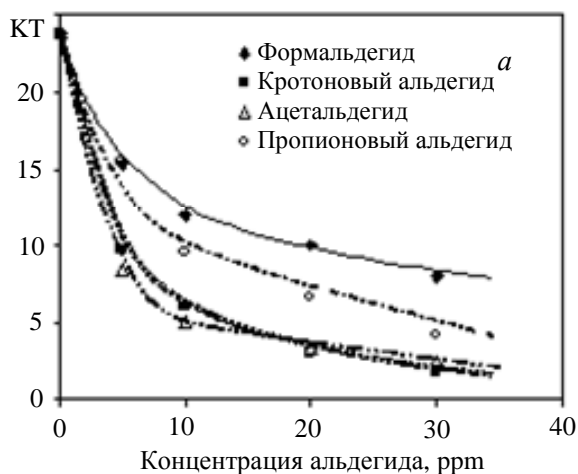


Рис. 1. Влияние концентрации альдегидов (а) и альдолей (б) на относительное снижение КТ

лей на КТ ацетона — это только малая часть тех факторов, которые приводят к снижению качества товарного ацетона. Общее число таких факторов, как показали исследования компании Илла, около десяти, и каждый из них может очень сильно повлиять на качество, если решена проблема с альдегидами. Следовательно, даже качество ацетона определяется не столько недостаточной эффективностью колонн разделения (хотя и такое встречается в практике производств — особенно при превышении проектных нагрузок), сколько ошибочностью выбранной химической или технологической концепций (или обеих вместе взятых) как на стадии ректификации продуктов, так и на стадиях окисления кумола и разложения технического ГПК.

Таким образом, проблемы качества ацетона и с теоретической точки зрения (химических причин неустойчивости величины КТ ацетона) и в плане путей преодоления этих проблем методом ректификации можно считать решёнными. Следует только отметить, что какова бы не была эффективность разделительных устройств (высота колонн, тип тарелок и т.д.), проблема отделения примесей только методом ректификации вообще неразрешима по отношению ко всем упомянутым типам технологий, содержащих различное количество кумола. Правильный химический подход — значительно более эффективный путь очистки ацетона, одновременно позволяющий уменьшить и капиталоемкость, и энергоёмкость применяемых технологий ректификации продуктов. Тем не менее, не учитывать роль технически правильно организованной ректификации продуктов тоже некорректно.

2.2. Фенол

Качество фенола определяется в основном несколькими ключевыми примесями, очистка от которых традиционными методами ректификации сложна и энергозатратна: а) гидроксиацетон, б) 2-МБФ, в) оксид мезитила, г) альдегиды, д) *о*-крезол.

Непростой и неоднозначной является также задача отделения АМС от фенола. Решение ее зависит как от количества кумола и воды (тип технологии 1—3), так и количества АМС в разделяемом продукте. Трудность решения этой проблемы методом ректификации состоит в разнонаправленности требований режима разделения по отношению к отделяемым ГА и АМС. Вот почему, если независимо разработать способ удаления ГА из продуктов до стадии их разделения, как это сделано в [9], проблема отделения АМС от фенола легко разрешится. Аналогичная ситуация наблюдается и в отношении примесей б) — г).

В рамках традиционного подхода решения проблем очистки фенола целесообразно отметить:

— чем ниже селективность на стадии окисления кумола, тем больше примесей а) — г) и АМС в поступаемых на разделение продуктах, и тем сложнее задача количественного отделения их от фенола;

— чем ниже селективность на стадии разложения ГПК, тем большее количество примесей поступает на стадии разделения продуктов и тем сложнее задача отделения примесей от фенола методом ректификации;

— низкая концентрация кумола (1—3% мас.) в поступаемых на разделение продуктах значительно усложняет количественное отделение примесей а) — г) и АМС от фенола;

— наличие крекинга фенольной смолы при фенольной технологии резко усложняет очистку фенола от *о*-крезола;

— отделение ГА — 2-МБФ является сложной и труднорешаемой для всех типов технологий, но наиболее трудно в технологии с низким содержанием кумола.

Очистка фенола от большинства других примесей методом ректификации осуществляется на практике достаточно успешно.

2.3. Очистка от *орто*-крезола

Одной из причин повышенного содержания *орто*-крезола в товарном феноле является неполнота превращения ДКП в узле разложения ГПК, что приводит к термическому разложению ДКП в первой колонне ректификации, где происходит разделение продуктов разложения на ацетоновый и фенольный потоки.

Одностадийный процесс разложения ГПК вообще не позволяет решить эту проблему, поскольку конвертировать ДКП в реакторе, работающем в режиме смешения, принципиально невозможно, а разделить фенол и *орто*-крезол методом ректификации из-за близости их температур кипения — задача практически неразрешимая. В двухстадийном процессе разложения ГПК конвертировать ДКП технически и химически вполне возможно.

Второй источник крезолов в процессе — крекинг фенольной смолы, в результате которого сложные фенолы превращаются, с одной стороны, в полезные продукты (АМС и фенол), а с другой, часть кумилфенолов образует крезолы.

При научно и технически правильном химическом и технологическом оформлении второй стадии процесса разложения ГПК распределение количества образующегося крезола на стадии крекирования и стадии разделения продуктов составляет 90 и 10% (отн.) соответственно, т.е. основное количество крезола образуется при крекинге фенольной смолы. Однако указанное распределение может измениться даже на противоположное, если в процессе превращения ДКП ставится задача достижения максимума выхода АМС, а не минимума образования побочных продуктов, что является типичной ошибкой в промышленных условиях.

Первая причина — образование крезолов из ДКП — устраняется при высокоселективных процессах разложения ГПК [10—12], поскольку за счет высокого выхода АМС (~90% мол.) и соответственно очень низкого образования побочных продуктов (выход фенольной смолы ~25—30 кг/т фенола) необходимость в крекинге

фенольной смолы отпадает. В отношении существующих низкоселективных технологий разложения ГПК проблема с крезолами, к сожалению, неразрешима, так как именно низкая селективность на стадии разложения ГПК диктует необходимость применения крекинга фенольной смолы. Эффективность отделения *орто*-крезола методом ректификации чрезвычайно мала.

2.4. Очистка от гидроксиацетона

Исключить образование гидроксиацетона (ГА) и полностью удалить его из продуктов методом ректификации технически неразрешимая задача.

Исследование показало, что в разных технологиях разложения ГПК количество образующегося ГА составляет от 1300 до 2000 ppm. Причем избежать образования ГА или снизить его содержание ниже 1300 ppm невозможно. Следует отметить, что в зависимости от концентрации кумола в ТГПК количество образующегося ГА заметно отличается. Наибольшее количество ГА образуется при высокой (28% (мас.)) концентрации кумола, наименьшее — при использовании ТГПК, содержащего 12% (мас.) кумола. По количеству образующегося ГА при разложении ТГПК, содержащего различное количество кумола, три доминирующих в практике процесса можно расположить в ряд: 28% кумола > 1% кумола > 12% кумола. Минимальный уровень образования ГА (1300 ppm) на практике достигнут в технологии с избытком ацетона в реакционной среде [10, 13].

Негативное влияние ГА на качество фенола проявляется в том, что непосредственно в колоннах ректификации, а также на стадии каталитической очистки фенола-сырца от примесей карбонильных и непредельных соединений с использованием гетерогенных катализаторов при повышенной температуре протекает реакция

конденсации ГА с фенолом с образованием 2-метилбензофурана (2-МБФ).

Это гетероциклическое соединение не окрашено, но легко образует смолообразные окрашенные продукты при хранении. 2-МБФ с огромным трудом и ценой больших затрат отделяется от фенола методом гидроэкстрактивной ректификации. Как показала практика промышленных процессов и результаты проведенных исследований, методами обычной ректификации очистить фенол от 2-МБФ невозможно.

При гидроэкстрактивной ректификации колонну отделения 2-МБФ вынужденно устанавливают до стадии каталитической очистки фенола. Поэтому понятно, что 2-МБФ, образовавшийся на стадии каталитической очистки фенола, попадает в товарный фенол, несмотря на наличие высокоэффективной колонны.

Следует отметить, что товарный фенол, содержащий более 0,0015% (мас.) 2-МБФ, неприемлем для потребителей. Это жесткое требование заставляет производителей фенола идти на значительные затраты, чтобы решить проблему качества товарного продукта.

Анализ показывает, что расход пара и соответственно энергетические затраты в процессе на выделение 2-МБФ на стадии ректификации продуктов велики и были бы значительно ниже при отсутствии 2-МБФ в фенольном потоке, что в свою очередь зависит от содержания ГА в продуктах разложения ГПК, поступающих на стадию их разделения и каталитической очистки от примесей. Чтобы исключить или резко снизить образование 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола, необходимо сильно уменьшить поступление ГА в фенол-сырец, из которого 2-МБФ образуется.

Конверсия ГА в 2-МБФ на широко используемых в настоящее время для очистки фенола-сырца сульфокатионитах составляет 50%. При требованиях к содержа-

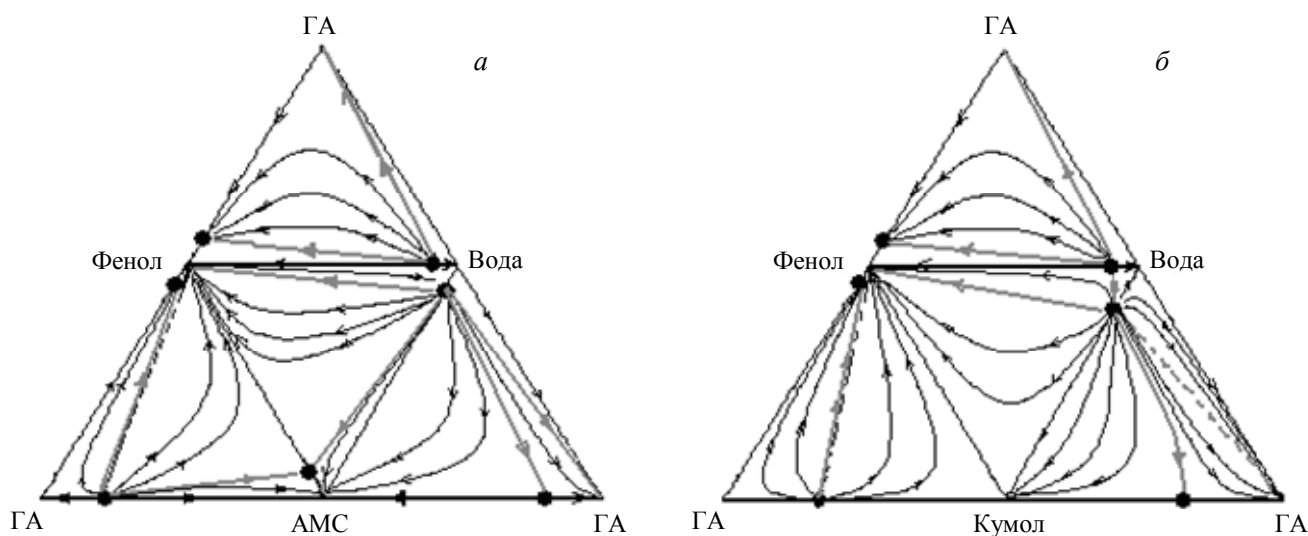


Рис. 2. Диаграмма линий дистилляции и областей ректификации в системах фенол—вода—АМС—ГА (а) и фенол—вода—кумол—ГА (б).

Концентрации указаны в % (мол.)

нию 2-МБФ в товарном феноле не более 0,0015%(мас.), количество ГА на входе в реакторы каталитической очистки не должно превышать 0,003%(мас.).

В настоящее время в промышленности для резкого снижения содержания ГА в фенольном потоке наиболее широко используют метод ректификации. Отсутствие до настоящего времени данных о фазовых равновесиях в системах, содержащих ГА, не позволяло:

— объяснить, почему в одних схемах ректификации можно минимизировать содержание ГА в феноле-сырце, а в других схемах разделения продуктов – нет;

— объяснить резкий рост содержания ГА в феноле-сырце в условиях увеличения нагрузки на колонну разделения ацетонового и фенольного потоков;

— определить оптимальные параметры работы колонн ректификации для очистки фенола-сырца от ГА.

При лабораторном моделировании колонн ректификации, ответственных за отгонку ГА из фенольного потока, было выяснено, что степень очистки фенола-сырца от ГА определяют фенол, кумол, АМС и вода (табл. 3).

Диаграммы линий дистилляции и областей ректификации (рис. 2), полученные на основе детальных исследований фазовых равновесий и азеотропных свойств систем продуктов разложения ГПК, свидетельствуют, что в реальных колоннах из-за сложной картины фазовых равновесий и наличия азеотропа фенол—ГА с максимумом температуры кипения полностью очистить фенол от ГА невозможно.

Полученные диаграммы в то же время позволяют определить основные условия ректификации для максимального удаления ГА из фенола. К ним, в частности, относится определенное соотношение между концен-

трациями кумола и воды в составе разделяемых смесей, которое должно быть больше или равно их соотношению в азеотропной смеси кумол—вода (состав азеотропа — 50%(мас.) кумола). Это условие соблюдается только для продуктов разложения ГПК, содержащих ~12%(мас.) кумола и ~10%(мас.) воды, и систем, содержащих ~28%(мас.) кумола и ~5%(мас.) воды. Отсутствие воды в кубовом продукте (феноле) является трудно реализуемым условием в практике промышленного процесса. При наличии в кубовом продукте (феноле) воды >0,1%(мас.) отогнать ГА становится невозможным, в результате весь ГА, поступивший с питанием, полностью оказывается в феноле.

Максимально низкого содержания ГА в феноле можно достигнуть при отсутствии в кубе воды и наличии в кубе углеводов в большем количестве, чем содержание в нем ГА. Как видно из диаграмм дистилляционных линий, представленных на рис. 2, в отсутствие воды в системе фенол – ГА – кумол (АМС) дистилляционные линии, направленные к чистому фенолу, расположены в области ректификации, ограниченной особыми точками: фенолом, азеотропом ГА – кумол (АМС) и кумолом (азеотропом АМС – фенол). При снижении концентраций углеводов составы разделяемых смесей смещаются в области, где дистилляционные линии направлены не к чистому фенолу, а к азеотропу ГА—фенол.

Для продуктов разложения ГПК, содержащих ~12%(мас.) кумола и ~10%(мас.) воды, и систем, содержащих ~28%(мас.) кумола и ~5%(мас.) воды, вода легко отгоняется от фенола с углеводородным азеотропом.

Для продуктов разложения ГПК, содержащих ~1—3%(мас.) кумола и ~15—17%(мас.) воды, при ректификации отогнать всю воду от фенола возможно

Таблица 3

Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах, содержащих фенол, АМС, ГА и воду

Система	$T_{кип} 1,$ °С	$T_{кип} 2,$ °С	$T_{кип} 3,$ °С	$T_{кип}$ смеси, °С	Давление, ГПа	Компонент 1 в азеотропе, %(мол.)	Характеристика азеотропа
Вода (1) – ГА (2)	60,0	98,5			200		Смесь неазеотропна
	100,0	145,5			1013		
АМС (1) – ГА (2)	111,5	98,5		93,0	200	28,5	Гомогенный
	165,4	145,5		141,0	1013	26,2	Минимальный
Кумол (1) – ГА(2)	99,1	98,5		74,0	200	51,0	Гомогенный
	152,4	145,5		121,0	1013	47,8	Минимальный азеотроп
Фенол (1)—ГА(2)*	132,1	98,5		135,0	200	95,6	Гомогенный
	181,8	145,5		184,8	1013	93,23	Максимальный азеотроп
H ₂ O (1) –АМС(2)– ГА (3)	60,0	111,5	98,5	—	200	—	Смесь неазеотропна
	100,0	165,4	145,5		1013		
Вода (1) – кумол (2) – ГА(3)	60,0	99,1	98,5	—	200	—	Смесь неазеотропна
	100,0	152,4	145,5		1013		
Вода (1) – фенол (2) – ГА(3)	60,0	132,1	98,5	—	200	—	Смесь неазеотропна
	100,0	181,8	145,5		1013		

* Азеотропные свойства определены по данным равновесия жидкость — пар.

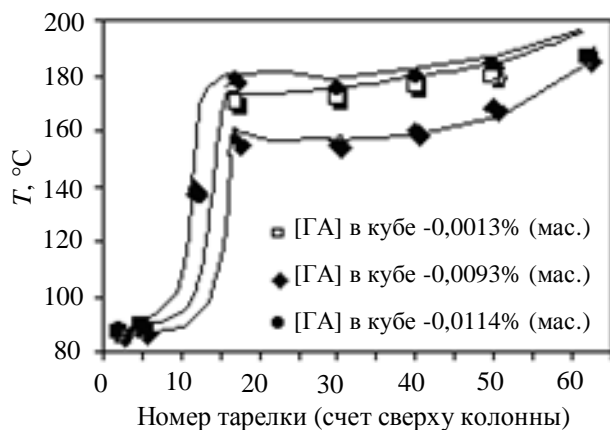


Рис. 3. Влияние профиля температур в колонне разделения ацетонового и фенольных потоков на содержание ГА в феноле

только с огромными потерями фенола, что технологически неоправданно. Промышленные данные и лабораторное моделирование колонн разделения ацетонового и фенольного потоков сырья с ~1—3% (мас.) кумола и ~15—17% (мас.) воды показывают, что содержание воды в кубе составляет 15—17% (мас.), и весь ГА (~0,2—0,4% (мас.)) присутствует в кубовом продукте.

Для сырья, содержащего ~12—13% (мас.) кумола и ~10% (мас.) воды, минимальное содержание ГА 0,0008—0,001% (мас.) в кубовом продукте достигается при нагрузках, не превышающих проектное значение. В этих условиях содержание воды в кубовом продукте не более 0,015% (мас.), содержание кумола 0,1 и АМС 1—2% (мас.). Для отгона ГА с дистиллятом необходимо в колонне очень четко поддерживать профиль температур (рис. 3). При незначительном изменении температурного профиля содержание ГА в кубе колонны значительно возрастает, что свидетельствует о сильной зависимости эффективности очистки фенольного кубового потока от ГА.

При увеличении нагрузки на колонну содержание ГА в кубовом продукте резко возрастает с 0,001 до 0,025% (мас.) (рис. 4). Исследования показали, что столь существенное возрастание содержания ГА в кубовом продукте связано с резким снижением эффективности колонны.

Промышленные данные и лабораторное моделирование колонн разделения углеводородного и фенольного потоков для сырья, содержащего ~28% (мас.) кумола и ~5—6% (мас.) воды, показывают, что для минимизации содержания ГА в кубовом продукте (феноле-сырце) даже при проектных нагрузках необходимо обеспечить дополнительную подачу АМС на тарелку, расположенную слегка выше куба. Однако такой прием экономически нецелесообразен из-за возникающих химических потерь АМС.

Невозможность полной очистки фенола-сырца от ГА и сложность поддержания оптимальных условий в колоннах ректификации для максимально возможной отгонки ГА от фенола-сырца привели к необходимости

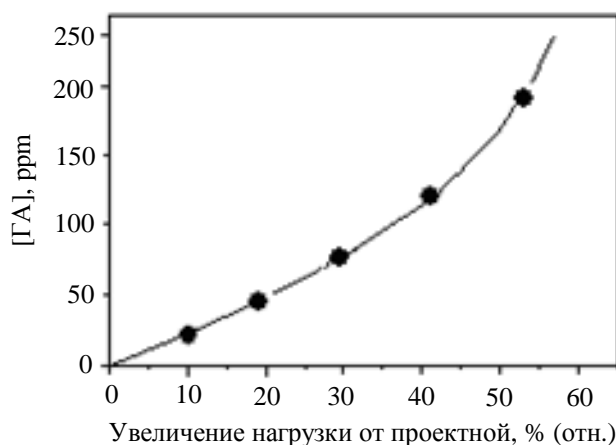


Рис. 4. Зависимость содержания ГА в феноле-сырце от нагрузки

разработки химического способа удаления или резкого сокращения содержания ГА в составе продуктов, поступающих на стадию ректификации. Возможность реализации такого подхода впервые была изучена и доказана в работах [14—16].

Известно, что ГА относится к числу неустойчивых к термической обработке соединений и разлагается при температуре кипения 145 °C. Тем не менее ошибочно думать, что полное удаление ГА, содержание которого не превышает 0,02% (мас.), возможно с помощью простого нагревания, как это утверждается в [17]. Экспериментальная проверка однозначно доказала, что требуемой конверсии ГА в заявляемых [17] условиях не достигается.

Исследования [18] свидетельствуют, что как в продуктах разложения ГПК, так и в сильно разбавленных водных растворах и в водно-солевых растворах, содержащих преимущественно 2—19% (мас.) сульфата натрия, а также в растворах фенола-сырца гидроксиацетон в отсутствие катализаторов достаточно устойчив вплоть до 300 °C и термическое превращение ГА протекает с очень низкой скоростью. Следовательно, использование метода термической обработки потоков в промышленной практике в рассматриваемом случае оказывается экономически неоправданным. Единственным радикальным способом борьбы с ГА может быть его каталитическое превращение [14—16, 19].

Оба метода химической очистки [14—16] и [19] кардинально разрешили проблему с ГА, которая была камнем преткновения получения товарного фенола высокого качества на протяжении многих лет.

Сочетание указанных выше методов очистки ГА окончательно решило задачу получения высококачественного фенола, а также позволило значительно увеличить нагрузку на узел разделения продуктов без потери качества товарных продуктов, снизило энергоемкость и упростило работу узла разделения продуктов.

Очень важно отметить, что найденные методы очистки от ГА позволяют резко упростить эксплуатацию ряда раз-

делительных колонн, повысить их производительность и значительно понизить энергоемкость гидроэкстрактивной колонны, не говоря уже о том, что легко достигается карбонатная чистота получаемого фенола даже для первого типа технологии с очень высокой концентрацией ГА (0,085 мас.) в продуктах, поступающих на стадию двухстадийной химической очистки:

Содержание примесей, %(мас.)	Сырье	После второго реактора
Суммарные карбонилсодержащие соединения.....	0,0327	0,0117
ГА.....	0,0800	0,0000
Ацетон.....	0,0003	0,0011
Оксид мезитила.....	0,0530	0,0015
Кумол.....	0,0010	0,0004
АМС.....	0,0400	0,0010
2-МБФ.....	0,0000	0,0012
Сумма примесей.....	0,1743	0,0052

Суть химического подхода двухстадийной очистки описана в [19]. Наконец, после 50 лет существования промышленного производства фенола/ацетона, можно констатировать, что проблема качества фенола решена и решена в отношении всех типов перерабатываемого сырья, содержащего от 1 до 30%(мас.) кумола.

Резюмируя обсужденное в статье, можно утверждать, что в современном промышленном процессе получения фенола/ацетона в значительной мере разрешены проблемы технологического разделения продуктов фенольного процесса и кардинально решена проблема качества товарных продуктов — фенола, ацетона и АМС за счет исключения образования 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола и изменения технологии ректификации разделяемых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971, 847 с.
2. Wichterle I., Linek J., Hala E. Vapor-liquid equilibrium data bibliography. Amsterdam—London—New York, 1973, 1051 p.
3. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989, 301 с.
4. US Patent, Application 20030088129, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 19770; Filled 19 July, 2002.
5. US Patent № 4358618, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 276233; Filed 22 June, 1981; Patented 09 Nov., 1982.
6. Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I. US Patent № 6331654 B1, Int. Cl. C07C 45/53. Appl. № 09/501647; Filed 10 Feb., 2000; Patented 18 Dec., 2001.
7. Bbinde M.V. e. a. AIChE Meeting. New Orleans, La., 31 Mar.—3 Apr., 2003, p. 757.
8. US Patent № 6340777, Int. Cl. C07C 045/78. Appl. № 668996; Filed 25 Sep., 2000; Patented 20 Jun., 2002.
9. Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I. US Patent № 6066767, Int. Cl. C07C 37/68. Appl. № 09/247388; Filed 10 Feb., 1999; Patented 23 May, 2000.
10. Zakoshansky V.M., Griaznov A.K., Vasilyeva I.I. US Patent № 6057483, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 09/148853; Filled 04 Sept., 1998; Patented 02 May, 2000.
11. Zakoshansky V.M. e.a. Patent EP № 0944567, EPC Code C07C 37/08. Appl. № US19990331019; Filed 06 Sept., 1993; Patented 31 Aug., 2005.
12. Zakoshansky V.M. Patent EP № 0873983, EPC Code C07C 37/08. Appl. № EP 1998000112218; Patented 01 May, 2001.
13. Закошанский В.М. Катализ в промышленности, 2002, № 5, с. 9—22.
14. Васильева И.И. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук, Санкт-Петербург, ПГТИ, 2001, 20 с.
15. Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н. Нефтепереработка и нефтехимия. Инф. сб. ЦНИИТЭнефтехим, 2000, № 12, с. 34—38.
16. Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н. XIII Межд. научно-техн. конф. «РЕАКТИВ-2000». Тез. докл. Тула.: Изд-во ТПУ, 2000, с. 215—216.
17. US Patent № 6573408, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 683190; Filed 29 Nov., 2001; Patented 3 Jun., 2003.
18. Zakoshansky V.M., e. a. AIChE Meeting. New Orleans, La., 25—29 Apr., 2004, p. 483.
19. Кошелев Ю.Н., Закошанский В.М. и др. Патент РФ № 2266275, МКИ C07C 39/04. № 2004111561/04; Заявл. 16.04.2004; Опубл. 20.12.2005. Бюл. 2005, № 35.