

УДК 547.562

Реакционная среда в промышленном синтезе 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.

Введение

В процессе получения фенола /ацетона разные стадии процесса протекают в разных средах:

— на стадии окисления кумола в ГПК — это кумол и продукты его окисления;

— на стадии разложения ГПК — смесь фенола и ацетона, содержащая различное количество кумола;

— на стадии нейтрализации серной кислоты в продуктах разложения гидропероксида кумола (ГПК) и удаления гидроксиацетона (ГА) реакционной средой служит, как правило, концентрированный водный раствор сульфатов, содержащий при пониженных рН небольшое количество бисульфатов;

— на стадии очистки ацетона от примесей — ацетон, содержащий воду;

— на стадии очистки фенола от примесей — фенол.

В первую очередь интересно, как свойства среды влияют на основные показатели процесса — безопасность и селективность.

1. Реакционная среда процесса окисления кумола

Реакционная среда в двух типах существующих технологий окисления кумола принципиально различна. В процессе так называемого «мокрого» окисления кумола реакционная среда представляет собой эмульсию кумола и продуктов его окисления с водным раствором Na_2CO_3 и NaHCO_3 (последний образуется в ходе реакции). В процессе «сухого» окисления реакционная среда — кумол и продукты его окисления, в которые, как правило (но не во всех технологиях), вводят в небольшом количестве щелочные агенты (NaOH , NH_3 , нефтенаты натрия и др.) и небольшое количество воды.

Чрезвычайно высокая чувствительность радикально-цепных реакций ко многим химическим соединениям, находящимся в реакционной среде или образующимся в ходе окисления кумола, приводит к тому, что может измениться скорость образования цепи радикалов, раз-

вития и обрыва реакционной цепи. Причем среда действует не только на скорость основной и побочных реакций окисления кумола, но и на ингибирующие свойства химических соединений, находящихся в реакционной среде. В частности, вода, обладающая сильными нуклеофильными свойствами, не может не воздействовать на скорость окисления кумола, протекающего по радикально-цепному механизму. Автору обзора с помощью специально организованных исследований на промышленной установке удалось доказать, что изменение концентрации воды приводит к различиям в скоростях и селективности «сухого» окисления кумола по сравнению с таковыми в водно-эмульсионном процессе. Дополнительно обнаружено, что вода в реакционной среде значительно смягчает негативное воздействие ингибитора — фенола на скорость окисления кумола. Так, 20 ppm фенола в реакционной среде «сухого» процесса по своему негативному воздействию эквивалентны ~200 ppm фенола в реакционной среде водно-эмульсионного процесса.

Отличительной особенностью реакционной среды на стадии окисления кумола в обоих типах технологий является ее переменный состав, вынужденно и значительно изменяющийся вследствие увеличения концентрации ГПК и побочных продуктов при росте конверсии кумола. К сожалению, все без исключения исследователи рассматривают проблему только с позиций ингибирующего влияния различных продуктов на скорость реакции окисления кумола и селективность, полностью отстраняясь от влияния значительно изменяющегося состава реакционной среды. Как показали результаты исследований, изменение состава реакционной среды заметно влияет на скорость основной и побочных реакций. В частности:

а) увеличение концентрации ГПК в реакционной среде приводит к снижению концентрации растворенного кислорода в окисляемых продуктах (положительный фактор), так как рост концентрации растворенного кислорода приводит к снижению селективности;

б) увеличение концентрации ГПК выше 25%(мас.) вызывает экспоненциальный рост количества образующихся побочных продуктов, несмотря на снижение концентрации растворенного кислорода в реакционной среде.

В работе [1] изучено влияние примесей, содержащихся в реакционной среде, на процесс окисления кумола. Так, этилбензол (ЭБ) оказывает ингибирующее действие пропорционально своей концентрации: при содержании ЭБ 0,5%(мас.) снижение средней скорости накопления ГПК и увеличение выхода побочных продуктов составляет соответственно 10 и 20%(отн.). Пропилбензол в количестве 0,2%(мас.) увеличивает выход побочных продуктов — ацетофенона (АЦФ) и диметилфенилкарбинола (ДМФК) — на 1%(отн.). *трет*-Бутилбензол при содержании 0,1%(мас.) приводит к увеличению выхода АЦФ и ДМФК на 13%(отн.), а средняя скорость окисления снижается на 5%(отн.). α -Метилстирол в количестве 0,05%(мас.) увеличивает выход АЦФ и ДМФК на 9%(отн.). *орто*-Ксилол — 0,2%(мас.) увеличивает выход побочных продуктов окисления кумола на 14,8%(отн.). Дикумилпероксид [0,1%(мас.)] оказывает инициирующее действие на процесс окисления, однако выход АЦФ и ДМФК резко возрастает — на 34,4%(отн.). ДМФК в количестве 0,5%(мас.) и более оказывает тормозящее действие, причем рост выхода побочных продуктов опережает снижение средней скорости окисления кумола.

Из литературных данных [2, 3] можно заключить, что важнейшим условием для эффективного окисления кумола является практически полное отсутствие непредельных соединений, в частности, α -метилстирола (АМС). На значительное торможение реакции в присутствии 0,25%(мас.) АМС указывают также Фортуин и Уортемен [4]. По данным работ [5, 6] АМС влияет на процесс окисления кумола только в сравнительно больших концентрациях. Столь различные результаты и выводы [2, 3] и [5, 6] объясняются, скорее всего, разными условиями проведения экспериментов и составом реакционной среды. В рамках промышленных процессов сильное негативное влияние АМС на селективность

сомнения не вызывает, но в «сухом» и «мокроем» процессах, отличающихся составом реакционной среды, влияние АМС количественно различно.

В то же время высокомолекулярные олефины (2,2,4-триметилпентен-1 и триизобутилен) в количествах около 1%(мас.) не изменяют скоростей окисления и распада гидропероксида. Добавление индана, присутствие которого в техническом кумоле маловероятно, резко ингибирует окисление уже при содержании 0,04%(мас.). Аналогичный эффект наблюдается при добавке 0,02%(мас.) метилизопропенилтиофена [6]. В патенте [7] авторы отмечают резкое торможение реакции окисления кумола изопропилтиофенолом и тиофеном при содержании около 0,25%(мас.).

Таким образом, побочные продукты процесса ДМФК, АЦФ, альдегиды, органические кислоты, α -метилстирол и др., находящиеся в реакционной среде, в значительной мере влияют на процесс окисления кумола. В результате протекают реакции рекомбинации радикалов, их диспропорционирование и обрыв цепей радикалов, что закономерно приводит к снижению селективности процесса.

Реакции обрыва цепей образовавшихся радикалов достаточно полно рассмотрены в ряде публикаций: реакции рекомбинации [5, 8—10]; реакции диспропорционирования [11]; обрыв цепей радикалов за счет побочных продуктов окисления кумола [5, 8], [6, 12—15]; обрыв цепей за счет примесей в кумоле [14, 16].

В какой мере указанные превращения радикалов [5, 6, 8—15] определяются составом реакционной среды, к сожалению, практически не исследовано.

При окислении кумола одним из очень важных компонентов реакционной среды является щелочной агент. Применение щелочных добавок детально рассмотрено в [16—28], а механизм так называемого щелочного окисления кумола в [5, 14, 16—20, 26—33]. Исследовано достаточно много разных щелочных добавок, но в промышленном процессе «сухого» окисления применяют только NaOH и NH₃ (и их сочетание), а в промышленном процессе «мокрого» окисления — в основном Na₂CO₃. На рис. 1 представлены результаты влияния

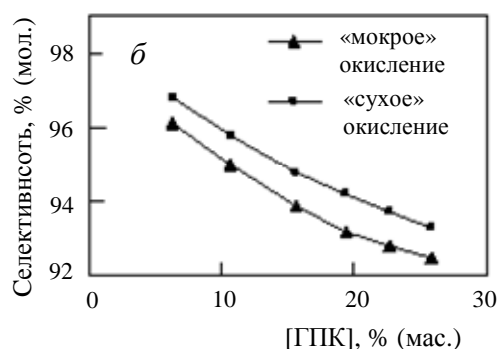
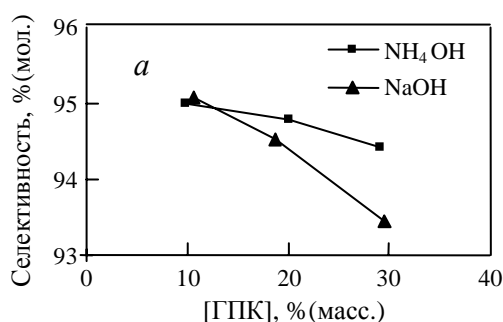


Рис. 1. Влияние на селективность окисления кумола разных щелочных агентов в одинаковой среде (а) и NH₃ в различных реакционных средах (б)

различных щелочных агентов NaOH и NH₃ в одинаковой реакционной среде (а) и влияние NH₃ в различных реакционных средах (б). Исследования проведены в каскаде трех реакторов при температурах 100, 96 и 94 °С соответственно, при времени пребывания продуктов в каждом реакторе в течение 3 ч и одинаковой концентрации ГПК внутри реактора (реактор полного смешения) и на выходе из исследуемого реактора каскада. На основании представленных данных исследований Илла нетрудно сделать вывод, что преимущество щелочного агента NH₃ по сравнению с NaOH весьма существенно при переменной концентрации ГПК в реакционной среде. В применяемом на практике интервале концентраций ГПК 20 — 30% (мас.) преимущество щелочного агента NH₃ по сравнению с NaOH более существенно.

Применительно к «сухому» окислению эти преимущества NH₃ (см. рис. 1,а) в значительной мере соотносятся скорее с количеством образующегося в процессе фенола — ингибитора процесса, чем со свойствами реакционной среды. Если сопоставить реакционные среды «сухого» и «мокрого» процессов с одним и тем же щелочным агентом (например, NH₃) в отличающихся реакционных средах, то нетрудно увидеть, что селективность в «сухом» процессе во всем интервале концентраций ГПК всегда заметно выше (см. рис. 1,б), т.е. различия в селективности обусловлены, скорее всего, воздействием реакционной среды. К сожалению, приведенными примерами исследования влияния реакционной среды исчерпываются, а имеющихся данных явно недостаточно, чтобы сделать определенный вывод о вкладе переменной концентрации ГПК на скорость реакции и селективность окисления кумола. Тем не менее приведенные данные показывают, что пренебрегать при оптимизации процесса таким важным фактором, каким является состав реакционной среды, вряд ли стоит.

2. Реакционная среда в стадии разложения ГПК, ДКП и дегидратации ДМФК

Особую роль в достижении эффективности процесса получения фенола в целом имеет реакционная среда на стадии разложения ГПК. Состав реакционной среды при разложении ГПК, дикумилпероксида (ДКП) и превращения ДМФК предопределяет не только селективность процесса, но и его безопасность. К сожалению, заявляемые в ряде патентов очень широкие притязания на состав технического ГПК, от которого в значительной мере зависит состав реакционной среды (состав растворителя), носят применительно к промышленным технологиям спекулятивный и антинаучный характер. В полной мере эта критическая оценка относится и к дополнительно вводимым в реакционную среду растворителям — ацетону, воде и кумолу.

Фактически состав реакционной среды на самом деле очень узок и строго ограничен применительно к промышленным технологиям. И эти ограничения и узость диапазона не случайные, а в значительной степе-

ни являются вынужденными, поскольку предопределяют безопасность процесса разложения ГПК и уровень селективности.

До недавнего времени в промышленном процессе кислотно-катализируемого разложения технического ГПК применяли два типа реакционных сред (растворителей):

— органический растворитель: смесь фенола, ацетона и кумола, содержащая H₂SO₄ и небольшое количество воды;

— неорганический растворитель — смесь воды с серной кислотой.

2.1. Растворитель: вода — кислота

Смеси воды с кислотой в качестве растворителя общеизвестны, хорошо и глубоко изучены. Следует отметить, что научные исследования школы профессора М.И. Винника в значительной степени изменили представления о структуре и каталитических свойствах кислот в водных средах [34, 35]. Эти представления известны, к сожалению, лишь узкому кругу специалистов, занимающихся кислотно-каталитическими реакциями, поэтому представленные здесь краткие сведения, надеюсь, будут небезынтересны читателю.

Установлено [34, 35], что в водных растворах минеральных кислот, включая область очень низких концентраций кислот, отсутствует протон H⁺, т.е. ранее общепринятое представление, базирующееся на теории электролитической диссоциации Аррениуса, кардинально пересмотрено в отношении по крайней мере сильных минеральных кислот. Ведь на существовании H⁺ базировался карбоний-ионный механизм многих кислотно-каталитических реакций, понятие pH и др., что потребовало пересмотра представлений и механизма ряда кислотно-каталитических реакций.

Авторам работы [35] с помощью разработанного ими метода многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) удалось не только экспериментально обнаружить типы кислотных частиц в воде (H₃O⁺, H₅O₂⁺ и др.), но и измерить их концентрации в зависимости от содержания различных минеральных кислот, включая H₂SO₄. Указанные частицы представляют собой протон, гидратированный одной, двумя (или более) молекулами воды с устанавливающимися сильными квазисимметричными H-связями: H₃O⁺, т.е. (H₂O...H)⁺ и H₅O₂⁺, т.е. (H₂O...H...OH₂)⁺. Указанные частицы находятся в равновесии. При низкой концентрации кислоты в растворе присутствуют только частицы H₃O⁺. При высокой концентрации кислоты (~80% мас.) равновесие смещается в сторону образования H₃O⁺, а при концентрации 75—100% (мас.) H₂SO₄ равновесие смещается в сторону недиссоциированной H₂SO₄.

Построенный на основе табличных данных [35] график наглядно показывает, как в зависимости от концентрации H₂SO₄ меняется количественный и качественный состав частиц (ионов) в водном растворе (рис. 2). По данным [34] на рис. 2 дополнительно показано, как

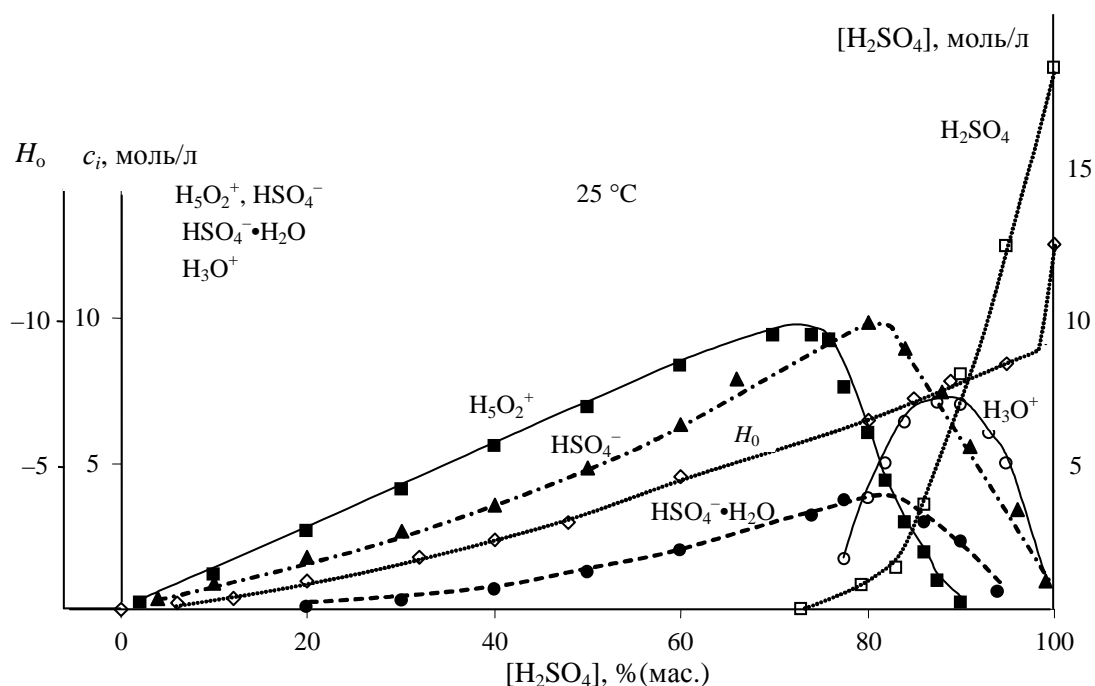


Рис. 2. Изменение концентрации C_i кислотных частиц и функции H_0 при изменении концентрации H_2SO_4

изменяется функция кислотности H_0 при изменении состава частиц и их концентрации.

Как показало изучение кинетики разложения ГПК в среде вода—кислота [36—38], многообразие кислотных частиц при переменной концентрации кислоты приводит к неожиданному результату — протеканию реакции разложения ГПК по двум маршрутам. Первый маршрут (I) идет с образованием фенола и ацетона (общеизвестное направление реакции), второй (II) — с образованием ДМФК, ДКП, пероксида водорода и продуктов их превращений. Таким образом, разложение ГПК идет по двум маршрутам через комплексы ГПК с определенным типом кислотных частиц, которые атакуют разные атомы кислорода пероксидной группы ГПК. Причем селективность реакции превращения ГПК зависит и от типа катализатора (HCl , H_2SO_4), и от его концентрации. Чем ниже концентрация H_2SO_4 , тем ниже выход фенола и ацетона при разложении ГПК, не содержащего ДМФК и других побочных продуктов, которые могли бы исказить результаты исследований. Из кинетических данных следует, что когда реакционноспособной формой реагента является гидратированная ионная пара ГПК· H_3O^+ · A^- (где A^- — анион кислоты), продукты реакции образуются в результате мономолекулярного распада таких частиц [39], в данном случае — по маршруту I. Если концентрация кислоты низкая, ГПК взаимодействует с гидратированным протоном $H_5O_2^+$, образуя ДМФК и др. побочные продукты. Зависимость эффективной константы скорости, отражающей протекание реакции по двум направлениям, адекватно описыва-

ет полученные экспериментальные данные и может быть представлено в виде:

$$k_{эфф.} = (k_1 / K_p) \cdot a_{HCl} \cdot a_{H_2O} + k_2 c_{H_5O_2^+},$$

где K_p — термодинамическая константа равновесия образования гидратированной ионной пары ГПК; a_{HCl} и a_{H_2O} — активности кислоты и воды соответственно; k_1 и k_2 — константы скорости лимитирующих стадий по маршрутам I и II.

Как показали проведенные автором обзора исследования (неопубликованные данные), вклад маршрута II в общую скорость реакции очень значителен. В частности, выход фенола в водном 1—5% (мас.) растворе серной кислоты составляет не более 60% (мол.). Полученные результаты подтверждены данными [39] при использовании водных растворов HCl [3—28% (мас.)].

В водных растворах сильных минеральных кислот за счет межмолекулярной и внутримолекулярной перегруппировок молекулы ГПК под влиянием кислотных частиц — недиссоциированной кислоты, квазианонной пары, H_3O^+ или $H_5O_2^+$, атакующих различные кислородные атомы пероксидной группы, идет смешение маршрутов, т.е. образование не только фенола и ацетона, но и значительного количества побочных продуктов процесса — ДМФК, ДКП и др. Именно эти причины вынудили крупнейшего производителя фенола/ацетона полностью отказаться от использования технологии разложения ГПК в водном растворе, ~40% (мас.) H_2SO_4 , на всех своих промышленных установках и перейти на

современную высокоселективную технологию Илла [40] — один из убедительных примеров, когда научные исследования роли реакционной среды привели к отказу от устаревших и ошибочных представлений в практике промышленного процесса.

2.2. Органический растворитель: фенол — ацетон — кумол

В практике промышленного разложения технического ГПК смесь фенола, ацетона и кумола является общепринятым органическим растворителем. И хотя этот растворитель применяется с 1949 г., свойства этой уникальной реакционной среды, к сожалению, представлены только в научных публикациях автора данного обзора совместно с его коллегами [41—44]. Следует повторно обратить внимание, что состав растворителя в промышленном процессе вынужденно и очень жестко ограничен как необходимостью поддерживать строго определенную скорость и конверсию разлагаемого ГПК, так и сугубо экономическими факторами. Именно поэтому существует только четыре группы растворителей, применяемых на стадии разложения ГПК и определяемых в первую очередь составом технического ГПК:

- 1) эквимольная смесь фенола и ацетона, содержащая 1—3% (мас.) кумола;
- 2) эквимольная смесь фенола и ацетона, содержащая 10—13% (мас.) кумола;
- 3) эквимольная смесь фенола и ацетона, содержащая 26—30% (мас.) кумола;
- 4) смесь фенола и ацетона, имеющая мольное отношение 1:1,05—1,5 и содержащая от 1 до 13% (мас.) кумола.

Указанные четыре группы растворителей содержат, как правило, от 0,5 до 1,5% (мас.) воды. Как показали кинетические исследования и промышленная практика, нарушения указанных составов (кумола) даже на очень незначительную величину [1—2% (мас.)], а концентрации воды на 0,1% (мас.), приводит в лучшем случае к аварийной остановке процесса, а в худшем — к тяжелому промышленному инциденту, включая взрыв. Вот почему заявляемый в ряде патентов очень широкий диапазон концентрации кумола в техническом ГПК и широкий диапазон добавок в растворитель ацетона и воды в качестве отличительных патентных признаков являются в значительной мере не более чем способом получить право на независимый патент некорректным путем.

При поиске оптимального состава растворителя и допустимых пределов вариации его состава В.М. Закошанским и Н.С. Гурфейном была предложена кинетическая модель процесса разложения ГПК, учитывающая свойства реакционной среды переменного состава, все ключевые реакции и реакции, протекающие в процессе тепловыделения и теплосъема. На базе этой модели созданы и успешно эксплуатируются промышленные

технологии при различном составе растворителя [41, 45—53], т.е. модель адекватно описывает процесс в самых различных режимах и позволяет выбрать оптимальный состав реакционной среды и предсказать не только значение селективности процесса, но и уровень его опасности. Поскольку скорость большинства реакций и влияние вводимых в реакционную среду различных добавок (кумола, ацетона, воды, кислотных катализаторов) являются функцией кислотности среды h_o , для переменного состава среды изучено и заложено в кинетическую модель воздействие этих факторов на показатели процесса. Результирующая модель работает и предсказывает результаты для очень широкого диапазона составов растворителя. Значительная часть рассчитанных гипотетически возможных вариантов составов растворителей была проверена на пилотной установке, полностью воспроизводящей промышленные технологии разложения ГПК. Для каждой из четырех указанных выше групп растворителей целенаправленно созданы подпрограммы, рассчитывающие и предсказывающие конечные результаты с повышенным уровнем точности. На пилотной установке экспериментальная проверка была проведена для всех указанных групп растворителей в указанном диапазоне составов растворителей и в области составов, находящихся между группами 1—4.

Как показали результаты исследований, смесь фенола с ацетоном обладает уникальным свойством среди многих сотен известных растворителей — аномально высокой кислотностью [41—43] находящихся в данном растворителе кислотных катализаторов (сильных минеральных кислот), что определено двумя методами — индикаторным (H_o среды [41—43]) и кинетическим (сопоставлением констант скорости реакций в разных растворителях [54—58]). Доказано, что растворитель фенол—ацетон относится к малочисленному классу кислотных растворителей, в которых каталитические свойства сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$), средних по силе кислот, например $NaHSO_4$, и даже слабых кислот (например NH_4HSO_4) на несколько порядков выше каталитических свойств этих же кислот в воде. Так, скорость разложения ГПК под влиянием серной кислоты в эквимольной смеси фенола с ацетоном в ~1000 раз больше, чем в воде. Именно поэтому в промышленном процессе, когда используют растворитель вода—серная кислота, для достижения приемлемой производительности вынуждены применять для разложения ГПК концентрацию H_2SO_4 в реакционной среде не ниже 40% (мас.), а в среде фенола с ацетоном достаточно 0,04—0,008% (мас.) H_2SO_4 . Столь огромное различие [0,04 и 40% (мас.)] объясняется тем, что в рассматриваемых растворителях реакцию ведут по сути принципиально разные типы катализаторов, хотя и применяется одна и та же серная кислота: в воде реакцию ведет каталитически очень слабая кислотная частица $H_3O_2^+$, а в смеси фенола с ацетоном — каталитически сильные кислотные частицы, начиная от H_3O^+ и кончая недиссоциированной молекулой H_2SO_4 , функция ки-

слотности которой $H_o = \sim -12$ (где $H_o = -\lg h_o$; h_o — кислотность среды), т.е. огромна по величине и предопределяет протекание реакций с очень высокой скоростью. Различия в составе и свойствах кислотных частиц и приводят к принципиально разной, отличающейся на несколько порядков концентрации H_2SO_4 в сопоставляемых растворителях. Таким образом, одна и та же кислота, но разный по природе или составу растворитель — это принципиально различные каталитические системы. И сопоставляемые системы отличаются не только скоростями проводимых в них реакций, но и конечным составом продуктов — величиной селективности процесса.

В смеси фенол—ацетон—кумол—вода при различном соотношении последних наблюдается аналогичная картина: в каждой из указанных четырех групп существуют определенные и значительно различающиеся по каталитической активности виды кислотных частиц. Именно эти кислотно-каталитические частицы определяют скорость реакции и селективность процесса. Общим для этой группы растворителей является только одно — аномально высокая кислотность h_o по сравнению с водной средой, а различие h_o в разных группах достигает двух порядков при одинаковой концентрации кислоты.

Установлено, что скорость разложения ГПК определяется именно кислотностью h_o , т.е. константа скорости разложения ГПК $k_{ГПК} = f(h_o)$ (точнее, $\lg k_{ГПК} + H_o = \text{const}$). Различия между указанными четырьмя растворителями носят огромный и далеко не случайный характер. И именно свойства кислотных частиц и их каталитическая активность приводят к принципиальным отличиям технологий, построенных на этих четырех растворителях.

Указанные группы растворителей сравниваются не в рамках устаревших и химически и технологически одностадийных технологий, а в рамках двухстадийных, поскольку одностадийные технологии — пройденный этап развития фенольного процесса.

В процессе разложения ГПК, протекающем в первой группе растворителей — эквимольной смеси фенола и ацетона, содержащей 1—3% (мас.) кумола, величина кислотности h_o чрезвычайно велика даже при очень низкой (0,01% мас.) концентрации серной кислоты. Это вызывает протекание нежелательных побочных реакций при разложении технического ГПК и делает процесс низкоселективным независимо от типа применяемой технологии (одностадийная или двухстадийная). Применение этого типа растворителя для промышленного процесса было ошибкой. Данный растворитель, как показали детальные исследования и опыт промышленной эксплуатации процесса, по комплексу свойств является худшим среди четырех и по понятным причинам (низкая селективность и невозможность организовать контроль очень быстро протекающей реакции разложения ГПК) не имеет будущего. Модификации состава данного растворителя за счет различного рода добавок,

например воды, несколько улучшают его свойства, но процесс разложения ГПК остается низкоселективным.

Второй тип растворителя — эквимольная смесь фенола и ацетона, содержащая 10—13% (мас.) кумола, за счет более высокого содержания кумола имеет более низкую (чем в первой группе) кислотность h_o [59—61], что положительно сказывается на снижении скорости реакции разложения ГПК, т.е. несколько улучшает безопасность процесса, но не позволяет, как и растворитель первой группы, достигнуть требуемого в современных условиях уровня селективности.

Третий тип растворителя — эквимольная смесь фенола и ацетона, содержащая 26—30% (мас.) кумола, в значительной мере превосходит два первых типа растворителя по достигаемой в промышленном процессе селективности и уровню безопасности, т.е. достаточно большое количество кумола в реакционной среде позволяет понизить величину h_o [59—61] и уменьшить негативное влияние H_2SO_4 на протекание нежелательных побочных реакций на второй стадии процесса. Причину изменения кислотности h_o под влиянием кумола, который в принципе в рассматриваемом растворе является инертном, находят в данных ассоциации молекул фенола и ацетона [62]. В частности, при увеличении концентрации инерта CCl_4 доля мономерных молекул фенола, не связанных в ассоциаты, экспоненциально возрастает, приближаясь к 100% (рис. 3). И напротив, увеличение концентрации фенола в растворителе CCl_4 приводит к росту числа и разнообразия ассоциатов фенола — димеров, тримеров и т.д.

Эквимольная смесь фенола с ацетоном представляет собой высокоассоциированный растворитель, в котором количество свободных (мономерных) молекул, судя по данным [62], невелико. Это и приводит к тому, что молекулы H_2SO_4 не вступают или вступают в очень ограниченном количестве во взаимодействие с ацетоном и тем более с фенолом.

Как известно, молекулы H_2SO_4 во многих органических растворителях являются недиссоциированными и

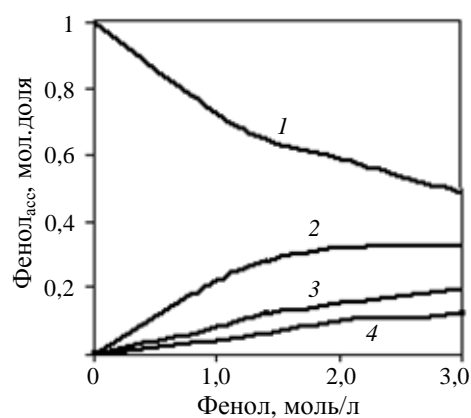


Рис. 3. Зависимость мольной доли фенола, образующего ассоциаты, от концентрации фенола в CCl_4 при $70\text{ }^\circ\text{C}$:

1 — мономер; 2 — димер; 3 — тример; 4 — n-мер

имеют уникально высокую кислотность (см. рис. 2). Введение кумола в эквимолярную смесь, содержащую H_2SO_4 , приводит к частичному высвобождению молекул ацетона из ассоциатов. Последний, будучи сильно основным соединением, вступает во взаимодействие с молекулой кислоты, образуя в результате кислотные частицы $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\dots\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$, каждая из которых по своим кислотно-каталитическим свойствам (включая h_0) значительно слабее, чем недиссоциированная H_2SO_4 . Это и приводит к требуемому для процесса снижению h_0 . На основании данных изменения h_0 под влиянием кумола [59—61] нетрудно сделать вывод, что требуется достаточно высокая концентрация кумола, чтобы достичь требуемой для процесса разложения ГПК величины h_0 . И оптимальное в плане селективности процесса разложения ГПК содержание кумола в эквимолярной смеси фенола с ацетоном находится в диапазоне 25—30%(мас.). Однако весь этот диапазон не гарантирует оптимума по безопасности. Если, например, процесс спроектирован на 27%(мас.) кумола, то допустимое отклонение его концентрации составляет $\pm(1—1,5)\%$ (мас.).

Уход от указанного диапазона концентраций 25—30%(мас.) в большую или меньшую сторону на этапе создания технологии возможен, но только очень дорогой ценой: либо значительным понижением селективности, либо ухудшением безопасности, либо ухудшением экономических показателей процесса в целом, либо ухудшением всех трех главных критериев процесса.

Двухстадийный процесс разложения ГПК в среде фенола—ацетона, содержащей ~30%(мас.) кумола, является на практике вторым по селективности фенольного процесса — выход АМС высокий и составляет ~88%(мол.), т.е. близок к теоретически возможному для данного типа растворителя уровню, но ниже, чем в растворителе, имеющем мольный избыток ацетона. Однако следует отметить, что указанный максимально возможный выход АМС зависит и определяется далеко не только концентрацией кумола в применяемом растворителе, но и рядом сугубо технологических факторов и параметров процесса. Таким образом, содержание кумола 30%(мас.) — условие необходимое, но недостаточное для достижения максимально возможной селективности в процессе разложения ГПК в рассматриваемом растворителе.

Применение в промышленном процессе этого состава растворителя, к сожалению, имеет свои трудности: концентрация кумола в растворителе задается содержанием кумола в техническом ГПК, которое для любого процесса разложения ГПК является величиной постоянной и не может варьироваться в ходе эксплуатации ни на стадии концентрирования ГПК, ни тем более на стадии разложения ГПК-ДКП. Причина указанного — жесткое требование постоянства величины конверсии ГПК и правил безопасности. В результате постоянство и неизменность концентрации кумола в техническом ГПК и соответственно постоянство в реакционной среде

исключает возможность реализации трехуровневой защиты процесса от возмущающих факторов. Поэтому процесс на практике реализован с двухуровневой защитой. Это несопоставимо лучше защищает процесс, чем морально устаревшая, неэффективная и достаточно примитивная одноуровневая защита, которой по-прежнему оснащены целый ряд других технологий разложения ГПК. Тем не менее, двухуровневая защита заметно уступает современной трехуровневой, которая управляется компьютерно по специальной программе. Такой трехуровневой защитой оснащена только технология разложения ГПК в среде с повышенным содержанием ацетона [48, 51, 59, 60], т.е. технология, применяющая четвертую группу растворителя. Следует заметить, что на момент написания обзора трехуровневая система защиты самой опасной стадии процесса разложения ГПК используется только в технологиях компании Илла.

Четвертый тип применяемого на стадии разложения ГПК растворителя — смесь фенола и ацетона с повышенным содержанием ацетона и включающий а) 1—3%(мас.) кумола или б) 10—13%(мас.) кумола.

Использование определенного мольного избытка ацетона в реакционной среде (растворителе) с целью снижения количества образующихся побочных продуктов при разложении технического ГПК применяется как в «кипящем», так и в гомогенно протекающем процессах разложения ГПК. Важно отметить, что применение добавок ацетона в рамках любого варианта одностадийного процесса приводит не к положительному эффекту, а к отрицательному — снижению селективности процесса, а именно, в случае добавок ацетона в реакционную среду снижается количество образующихся димеров АМС и кумилфенолов, но значительно возрастает количество непревращенного ДКП. Вот почему говорить о позитивном эффекте ацетона в растворителе на показатели процесса в отрыве от типа применяемой технологии разложения технического ГПК принципиально ошибочно. Более того, роль дополнительно вводимого ацетона в реакционную среду в «кипящем» процессе и в гомогенном процессе принципиально различны и по химической, и по физической сути, не говоря уже о конечном результате — принципиально различающейся селективности.

Аналогичная картина наблюдается и в гомогенном процессе. В частности, в неизотермическом и в существенно изотермическом процессах разложения ГПК роль ацетона и требуемое количество его для достижения оптимальных условий безопасности и селективности процесса заметно отличаются. Это было доказано результатами изучения свойств рассматриваемой среды, кинетики основной и побочных реакций и убедительно подтверждено на практике [49, 53, 63—66]. Но главным образом в различия этих двух технологий вносит все-таки не ацетон — это следствие, а изотермичность. Например, если процесс протекает изотермично, то требуется вносить в реакционную среду меньшее количество аце-

тона, что очень позитивно влияет на процесс, так как значительно увеличивает его безопасность. Если разложение ГПК в реакторном узле протекает в режиме смешения, а не вытеснения, то конверсия ГПК заметно ниже, что делает процесс опасным и заставляет увеличивать температуру в реакторах, чтобы вернуть процесс в безопасное русло. Однако увеличение температуры приводит к снижению селективности процесса. В неизотермически осуществляемом процессе [49, 63—66] вынуждены поддерживать диапазон температур 40—70 °С и высокое мольное отношение ацетон/фенол. В результате выход АМС после второй стадии процесса составляет не более 80% (мол.). Безопасность этого процесса в силу вынужденно высокой концентрации ГПК ~1—1,5% (мас.) на выходе из реакционного узла снижается.

В существенно изотермическом процессе [53] диапазон температур составляет 47—50 °С, что позволяет резко снизить мольное отношение ацетон/фенол на первой стадии процесса, снизить концентрацию ГПК на выходе из реакционного узла до < 0,3% (мас.) и значительно увеличить безопасность процесса. В итоге в двухстадийном процессе [53] достигнут на практике теоретический предел выхода АМС > 90% (мол.) при значительно меньшем количестве подаваемого ацетона в реакционную среду как в первой, так и во второй стадиях, чем в процессе по патентам [49, 63—66], где количество ацетона, единожды введенное в реакционную среду на первой стадии, остается неизменным на обеих стадиях.

Указанные примеры приведены для того, чтобы показать, что ацетон выполняет важную роль в достижении максимальной селективности, но его роль принципиально различна в разных технологиях, т.е. при одинаковой величине концентрации ацетона в реакционной среде (мольное отношение ацетон/фенол > 1) безопасность и селективность технологий значительно различаются и зависят от ряда технологических отличий процессов — изотермичности или неизотермичности, режимов смешения или вытеснения реакции разложения ГПК, от распределения величины конверсии ГПК по реакторам, от кратности циркуляции продуктов и других факторов.

Более того, в отсутствие специальной системы контроля и управления конверсией ГПК подача ацетона в реакторный узел, т.е. увеличение мольного отношения ацетон/фенол > 1 в реакционной среде, вообще недопустима — процесс становится сверхопасным и вообще неработоспособным [67, 68]. Это было доказано авторами первой в мире технологии гомогенного разложения ГПК [46, 47] во время промышленных испытаний на Уфимском фенольном заводе (Россия) на установке мощностью 120 тыс. т/год фенола уже в 1985 г., т.е. процесс работает вполне безопасно при неизменности и устойчивости всех режимных параметров. Однако любой из девяти возможных возмущающих факторов приводит к аварийной остановке процесса с очень быстрым

накоплением в реакционном узле неразложенного ГПК, свыше 20% (мас.) за несколько минут. Именно эта опасность подачи ацетона в реакционную среду вынудила создать систему защиты такого рода процесса для управления величиной конверсии ГПК [48, 49, 53] в мягких режимах, тоже впервые в мире реализованной на этом же заводе. Таким образом, достижение одновременно двух противостоящих целей — высокой селективности (что возможно только при определенном и невысоком значении h_0 реакционной среды) и безопасности (исключить неуправляемое накопление ГПК) — возможно только при реализации специальной программы и алгоритма защиты процесса, построенного на величине конверсии ГПК в реакторах и значении концентрации ГПК на выходе продуктов из узла реакторов первой стадии процесса. Именно поэтому применение растворителя с мольным отношением ацетон/фенол > 1 без указанной системы защиты процесса категорически недопустимо [59], поскольку рано или поздно, но неотвратимо, приведет к серьезной промышленной аварии.

Специальная защита необходима и при повышенной концентрации кумола или при повышенной концентрации воды > 0,8% (мас.) в реакционной среде, т.е. в любом двухстадийном процессе, в котором используется так называемый «мягкий» режим. Заявляемые в ряде патентов широкие диапазоны составов реакционной среды и с научных позиций, и с позиций практики промышленных процессов принципиально некорректны и являются не более чем способом введения патентной экспертизы в заблуждение ради получения патента. Эти вынужденно категоричные выводы были получены на основе многих десятков экспериментов при разработке процесса [49, 53, 63—66], детального изучения кинетики основной и побочных реакций и построенной на этих данных кинетической модели процесса. Вот почему у автора данного обзора вызывает чувство научной брезгливости предлагаемые рядом авторов технологии и патенты, в которых одной из отличительных особенностей заявляемой технологии является волонтаристская величина мольного отношения ацетон/фенол. Полностью аналогичная картина наблюдается и в отношении диапазонов концентрации кумола, воды и концентрации кислотного катализатора. Например, в некоторых патентах заявляется даже абсурдный по своему техническому и научному смыслу диапазон 1÷80% (мас.) кумола в техническом ГПК, хотя на самом деле процесс может быть эффективен и работоспособен только при концентрации кумола не более 30% (мас.) и безопасен только при очень узком отклонении абсолютных значений концентрации кумола — не более чем на ±1—1,5% (мас.). То же наблюдается и с количеством заявляемого ацетона, подаваемого в процесс. Детальная и скрупулезная экспериментальная проверка примеров, приведенных в патентах [71, 72], убедительно доказала абсурдность заявляемых диапазонов в плане безопасности либо селективности, либо того и другого одновременно. Сравнительно небольшое число примеров этой

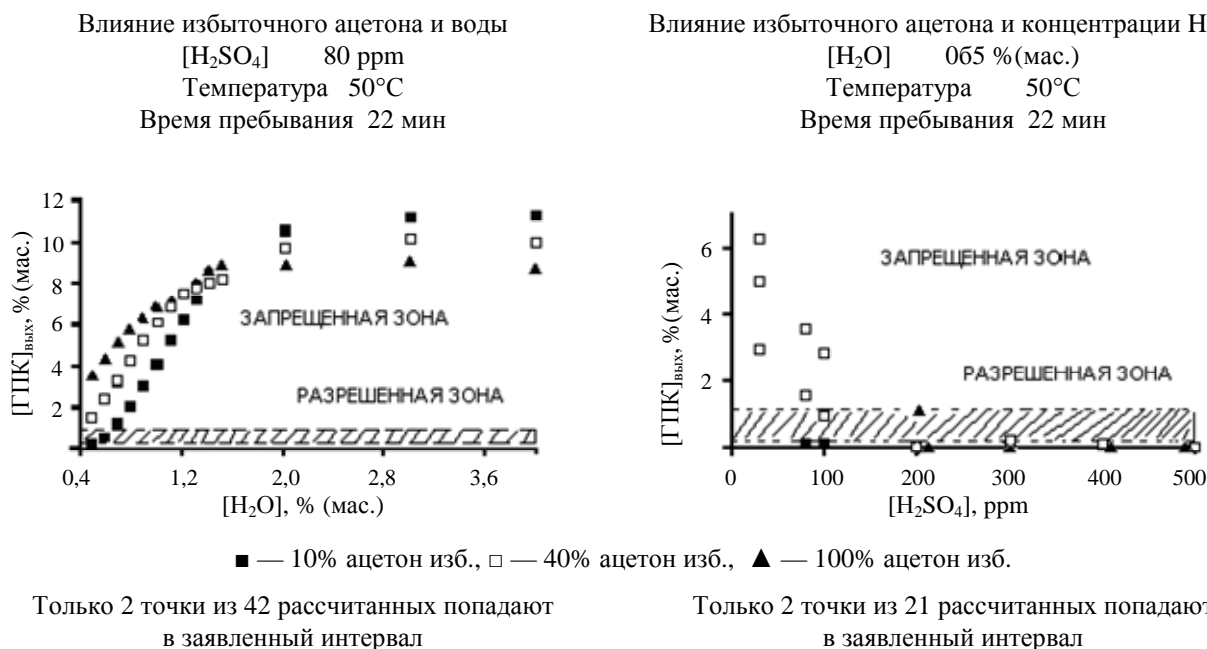


Рис. 4. Результаты экспериментальной проверки примеров заявляемого авторами [71] диапазона подачи ацетона 10—100%

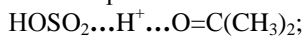
научной и патентной некорректности заявляемого авторами [71] диапазона подачи ацетона приведены на рис. 4 вместе с результатами экспериментальной проверки.

Полезно выделить в данном разделе главные причины различий растворителей, содержащих различную концентрацию ацетона и фенола:

- образование достаточно прочных ассоциатов ($\Delta H = 30,94$ кДж/моль) между молекулами фенола [62];

- образование нового типа кислотных частиц в системе ацетон—фенол—вода—H₂SO₄ [41—43], обладающих принципиально различной кислотностью h_0 ;

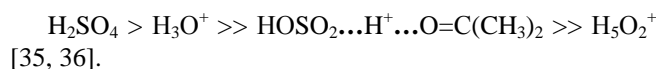
- образование «квазиионной пары»



- образование ионов H₅O₂⁺ и H₃O⁺ под влиянием присутствующей в реакционной среде воды.

Все указанные частицы обладают сильно отличающейся каталитической активностью, что и приводит к изменению величины h_0 под влиянием дополнительно вводимого ацетона и воды в реакционную среду. Помимо прочего указанные частицы, обладая различной каталитической активностью, вызывают сильное изменение параметров активации протекающих реакций при переменном составе растворителя. Все это приводит не только к качественному, но и количественному отличию свойств растворителя, как при переменном содержании ацетона, так и при одинаковой концентрации ацетона, содержащего различные типы кислотных частиц: HOSO₂...H⁺...O=C(CH₃)₂, H₅O₂⁺, H₃O⁺, H₂SO₄. По своей каталитической активности и силе воздействия на про-

текающие в реакционной среде реакции кислотные частицы могут быть расположены в ряд:



Интересно, что каталитические свойства кислотных частиц с изменением температуры меняются неодинаковым образом.

Таким образом, можно считать экспериментально доказанным факт, что в зависимости от технического оформления процесса одно и то же количество дополнительно вводимого в реакционную среду ацетона может приводить как к позитивному, так и негативному воздействию на скорость протекающих реакций, величину селективности процесса и, самое важное, на уровень безопасности процесса.

Представленные результаты исследований, кроме сугубо практического интереса применительно к фенольному процессу, несомненно представляют и сугубо научный интерес, поэтому этот очень нестандартный и во многом уникальный растворитель, можно надеяться, заинтересует других исследователей.

Заявляемое в одном из патентов разложение ГПК в растворителе, имеющем прямо противоположное мольное отношение, чем в четвертой группе растворителей, т.е. растворитель с повышенным содержанием фенола и пониженным содержанием ацетона, является похожим с [72] научным и техническим нонсенсом. Научный нонсенс — потому что увеличение концентрации фенола в реакционной среде приводит к драматически сильному увеличению кислотности h_0 и, как следствие, к очень значительному снижению селективности процесса. Техниче-

ский нонсенс — потому что рост кислотности h_0 за счет увеличения концентрации фенола приводит к драматическому увеличению скорости реакции разложения ГПК и, как следствие, к огромной опасности процесса из-за трудностей отвода выделяющегося с очень большой скоростью тепла реакции. Кроме того, структурой молекулы ГПК предопределено, что при ее разложении получается мольное отношение фенол/ацетон = 1:1, а это означает: чтобы увеличить соотношение фенол/ацетон до заявляемого значения > 1 , вынужденно придется либо непрерывно подавать фенол извне, либо отгонять постоянно получаемый в ходе реакции ацетон, т.е. на 1 т подаваемого в реактор технического ГПК из ~15—20 т (в зависимости от кратности циркуляции) рециркулируемых продуктов нужно на каждом витке рециркуляции продуктов отгонять не менее 2 т ацетона. При этом, чтобы отогнать ацетон, 20 тонн рециркулируемых необходимо нагреть до температуры кипения (затратить тепло!), а затем испаренный ацетон сконденсировать (пойти на дополнительный расход хладагента и энергии). Одновременно во время стадии нагрева продуктов и отпарки ацетона вынужденно теряется значительное количество целевых продуктов за счет протекания побочных реакций из-за увеличения в ходе отпарки кислотности h_0 . Все вместе указанное приведет к полной экономической неэффективности такого рода «технологии». Поэтому данная реакционная среда является сугубо гипотетической и закономерно не введена в четвертую группу растворителей.

3. Реакционная среда в стадии нейтрализации

На стадии нейтрализации серной кислоты в качестве растворителя применяется, как правило, концентрированный водный раствор сульфатов натрия. Этот раствор выполняет в процессе двойственную функцию: является экстрагентом солей (в основном Na_2SO_4) из смеси продуктов, содержащих фенол, ацетон, кумол, побочные продукты реакции, и используется для частичного превращения альдегидов и других примесей.

Первую свою функцию данный растворитель выполняет при определенных условиях вполне успешно — значительная часть солей выводится из органической фазы (продуктов разложения ГПК), но требуемая глубина очистки от солей возможна только с помощью устанавливаемых на потоке специальных фильтров, так называемых коалесцеров. Вторую функцию — химическую очистку продуктов от ряда примесей раствор солей выполняет неудовлетворительно вследствие физико-химических особенностей данного растворителя.

Данный растворитель обладает высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) в силу высокого содержания солей ~18% (мас.) Na_2SO_4 , и, как правило, не нейтрального значения pH, которое может быть больше и меньше 7 и зависит от особенностей технологии. Скорость протекающих в такого рода растворителях химических реакций в большинстве случаев описывается линейной зависимостью $\lg k = f(1/\epsilon)$, обратно пропорциональной

диэлектрической проницаемости. В то же время данный растворитель обладает значительной ионной силой, которая в зависимости от типа протекающих реакций может приводить и к увеличению, и к снижению скорости реакций. А поскольку находящиеся в этом растворе химические соединения (как правило примеси) очень значительно отличаются по реакционной способности, достигнуть требуемой степени их превращения — типовая задача:

— попытка воздействовать с помощью изменения pH наталкивается на определенные технические трудности;

— увеличение pH отчасти решает проблему очистки от альдегидов, несколько помогает (но не решает) снизить количество ГА, но приводит к сильной коррозии колонн разделения продуктов и их внутреннего оборудования (тарелок);

— снижение pH в значительной степени решает проблему коррозии (вопреки сложившимся представлениям), но приводит к ухудшению качества товарного ацетона из-за увеличения содержания альдегидов и качества фенола из-за увеличения количества непревращенного ГА.

Таким образом, в рамках традиционных и сложившихся в практике подходов указанные проблемы не решаются и попытки их решения обречены на провал.

Нетрадиционное и кардинальное решение очень болезненной для всех фенольных производств проблемы очистки от ГА и альдегидов было найдено в [73—75]. Химическая и технологическая суть очистки — в выведении водно-солевой фазы со стадии нейтрализации, последующем щелочно-окислительном превращении ГА и альдегидов кислородом воздуха в отдельно устанавливаемом реакторе (в присутствии малых количеств щелочи) и возвратом очищенной от примесей водно-солевой фазы на традиционно применяемую в процессе стадии экстракции примесей и образующихся при нейтрализации солей.

Альтернативное решение было найдено в [76] с использованием окислительного превращения ГА и альдегидов в потоке фенола-сырца на специально созданном гетерогенном катализаторе.

4. Ацетон в качестве реакционной среды

Ацетон далеко не идеальная среда для проведения тех реакций, которые вынуждены осуществлять в рамках фенольного процесса. Поскольку главные примеси в ацетоне — альдегиды, ГА, для их очистки применяется NaOH. С одной стороны, необходимость тщательной очистки ацетона требует увеличивать количество подаваемой щелочи, что и делают эксплуатационники на промышленных производствах. К сожалению, NaOH вовлекает ацетон в ряд химических превращений с образованием оксида мезитила и диацетонового спирта, а они в свою очередь негативно влияют на качество товарных продуктов. С другой стороны, из-за очень низ-

кой растворимости NaOH в ацетоне даже многократное увеличение подачи щелочи не приводит к требуемой очистке от всех примесей. Точнее, если и приводит, то неэффективно — дорогой ценой (очень большим расходом щелочи), неоднократным сбоем качества и сбросом части потока ацетона на другие стадии процесса.

Интересный и нестандартный метод очистки ацетона предложен в работе [77] с использованием каталитического процесса окисления альдегидов воздухом с концентрацией кислорода 4%(об.) и соотношением ацетон/воздух (20÷40):1 при 100÷200 °С и давлениях 101,3—790 кПа. Условия процесса подобраны таким образом, чтобы достичь высокой конверсии альдегидов и метанола и снизить потери ацетона. Общее содержание альдегидов в товарном ацетоне < 2 ppm, метанол 10—50 ppm, время контакта > 16 ч.

К сожалению, на дату написания обзора автору не было известно, работает ли данная технология в промышленных условиях.

5. Фенол в качестве реакционной среды

Фенол в качестве реакционной среды применяется только на стадии его очистки от примесей — оксида мезитила, гидроксиацетона, α -метилстирола, а также альдегидов, ацетона и ряда других химических соединений. Указанные соединения под воздействием различного типа кислотных катализаторов и температуры превращаются, как правило, в высокомолекулярные соединения, от которых фенол затем отделяют методом ректификации. Фенол в качестве реакционной среды используется в известной мере вынужденно, и изменение состава этой среды принципиально невозможно в силу решаемой в процессе задачи — очистки именно фенола.

В качестве катализатора используют обычно сульфокатиониты. С позиций кислотного катализа действующее начало сульфокатионита — одноосновный анион серной кислоты — аналог кислых солей типа NaHSO_4 и т.п., кислотно-каталитические свойства которых слабее H_2SO_4 [78], но, тем не менее, сульфокатионит относится к категории сильных кислот. Так, кислотность h_0 и каталитическая активность NaHSO_4 в среде

фенола/ацетона только в 3,3 раза меньше, чем H_2SO_4 . Похожая ситуация наблюдается и с P-HSO_4 (где P — полимер) используемого катионита.

Учитывая, что в реакторе, где проводится очистка фенола от примесей, постоянно большое содержание кислоты P-HSO_4 (в пересчете на H_2SO_4 с учетом различий кислотности P-HSO_4 и H_2SO_4), следовало бы ожидать по аналогии с другими растворителями, что кислотность h_0 и каталитическая активность P-HSO_4 в среде фенола должны быть очень высокими, тем более высокими, что молекулы фенола связаны в димерные, тримерные и n -мерные ассоциаты, приводящие к экспоненциальному росту кислотности h_0 (рис. 5) находящегося в феноле кислотного катализатора, поскольку молекулы кислоты в очень малой степени подвергаются сольватации ассоциированными молекулами фенола, а количество мономерных молекул фенола, которые как раз и сольватируют молекулы кислот, очень мало (рис. 6).

Однако в практике промышленных процессов каталитическая активность катионитных катализаторов оказывается явно недостаточной и конверсия многих примесей не удовлетворяет нужды производства. Именно поэтому размер реакторов и количество потребляемого катионита постоянно увеличивают, реакторы устанавливают последовательно, чтобы увеличить время контакта, создают все новые и новые марки катионитов с повышенным содержанием сульфогрупп и повышенной термостабильностью для возможности повышения температуры очистки. Исследование свойств фенола как растворителя, кислотности реакционной среды и различных добавок выявили ряд причин, которые приводят к недостаточной каталитической активности сульфокатионитов.

Во-первых, имеющаяся в феноле-сырце вода не участвует в разрыве связей ассоциатов фенола, а практически вся вступает во взаимодействие только с молекулами кислотного катализатора, приводя к образованию каталитически очень слабых кислотных частиц H_5O_2^+ . Это обуславливает значительное снижение каталитической активности кислотного катализатора и соответ-

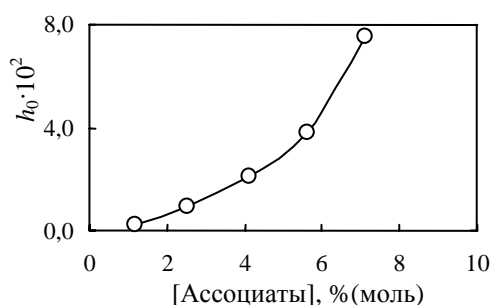


Рис. 5. Зависимость кислотности среды h_0 от концентрации ассоциатов

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 9,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 26 °С; $[\text{H}_2\text{O}] = 1\%$ (мас.)

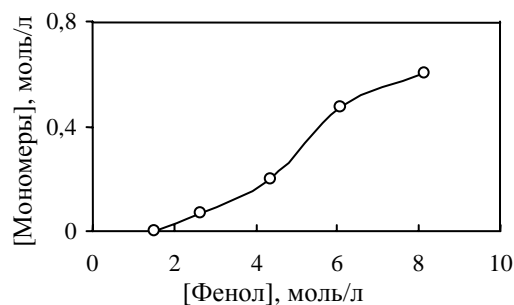


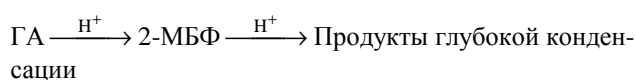
Рис. 6. Влияние общей концентрации фенола на концентрацию мономерного фенола (30 °С)

венно уменьшение конверсии примесей. Наблюдается картина, которая в большей мере подобна имеющей место в водных растворах кислот (см. рис. 2) в плане кислотности и скорости реакций разложения ГПК, ДКП, дегидратации ДМФК, конденсации ацетона с образованием оксида мезитила и многих других реакций.

Во-вторых, кислотные частицы, по крайней мере на поверхности катионита, плакируются образующимися продуктами глубокой конденсации, так называемыми смолами, что в свою очередь снижает каталитические свойства данного кислотного катализатора.

Поскольку указанные факторы негативного воздействия на каталитические свойства катионита принципиально неустранимы, а увеличение изначальной кислотности катионита имеет свои пределы из-за ограниченности в составе полимера (катионита) неопредельных соединений с двойными связями, решение проблемы высокой степени очистки фенола от примесей с помощью катионитов находится по сути в научном и практическом тупиках. Это не означает, что с использованием катионитов невозможно получать фенол требуемого качества, — его получали и получают на многих производствах, но дорогой ценой: достаточно частым нарушением стабильности качества фенола при отклонениях режимов на узле ректификации, достаточно коротким временем жизни катионита (1—1,5 года), невозможностью его регенерации и связанной с этим необходимостью выгрузки отработанного и загрузки свежей партии катионита, необходимостью сжигания отработанного катионита, проблем качества фенола в период так называемой «разработки» свежезагруженного катионита.

Анализ показал, что указанные проблемы катионитной технологии очистки фенола от примесей на самом деле кроются не столько в свойствах катионитов, сколько в ошибочности применяемого почти 60 лет подхода осуществлять целый ряд реакций на кислотном катализаторе, тогда как требуется катализатор прямо противоположного типа — основного типа. Наглядным примером всеобщего и многолетнего заблуждения разработчиков технологии очистки фенола является превращение ГА на кислотных катализаторах по химической схеме



Именно для превращения 2-МБФ в продукты глубокой конденсации и требуется высокая кислотность катионита. Однако даже самый лучший катионит с самыми сильными кислотными свойствами тоже не решает проблему ГА, 2-МБФ и соответственно качества фенола, так как любой сбой в режиме работы колонн ректификации или превышение проектной нагрузки на узле ректификации приводит к повышению содержания ГА на входе в реактор очистки фенола, неотвратимому росту концентрации непревращенного 2-МБФ, а вследствие этого, к значительному снижению качества фенола. Чтобы не допустить превышения концентрации ГА в потоке кумола, изобретена и реализована в практике

многих заводов сверхэнергоёмкая и капиталоемкая технология водной экстракции 2-МБФ, т.е. вместо борьбы правильными химическими методами с причиной (ГА) пошла по пути борьбы со следствием — с 2-МБФ.

Полностью аналогичная картина химических ошибок разработчиков технологии с использованием кислотных катализаторов имеет место и в полном объеме повторяется в отношении подхода при очистке фенола от оксида мезитила и альдегидов.

Драматическая ошибочность попыток сугубо кислотно-каталитическим методом (катиониты и другие кислотные катализаторы) очистить фенол от примесей не только привела к указанным выше проблемам в отношении собственно стадии очистки фенола и его качества, но и значительно усложнила весь фенольный процесс. Причем все внесенные осложнения процесса так и не решили в полной мере проблему очистки фенола.

Разработчики нового подхода использования фенола в качестве реакционной среды [76, 79, 80] попытались разрешить проблему очистки от примесей принципиально иным химическим путем, а именно:

а) полностью или существенно исключить попадание ГА, альдегидов и оксида мезитила на кислотный катализатор (катионит и др.) с помощью ХАК-процесса, в котором указанные продукты окисляются на щелочном катализаторе [73—75];

б) превращать [76] часть примесей (ГА, альдегиды, оксид мезитила) на принципиально ином типе катализатора, на котором их реакции протекают легко и с глубокой конверсией, а на стадии очистки [79, 80] проводить только реакции, для которых требуется катализатор именно кислотного типа (катионит и др.).

Примечательно, что в методе (а) для очистки от примесей применяют две реакционные среды (водно-солевой раствор и фенол), а в методе (б) на обеих стадиях двухстадийной очистки в качестве реакционной среды применяют фенол, эффективно используя его уникальные свойства (образование ассоциатов и кислотность h_0) для каждого из катализаторов.

Указанный подход позволил кардинальным образом решить проблему получения фенола высокой чистоты и снял ряд проблем, которые имели место в прежнем подходе к очистке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Епифанова А.Г., Брук А.Ю. Нефтепереработка и нефтехимия, 1977, № 1, с. 38.
2. Armstrong G.P., Hall R.H., Quin D.C. J. Chem. Soc., 1950, № 2, p. 666—670.
3. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 с.
4. Fortuin I.P., Waterman H.I. Chem. Eng. Sci., 1953, v. 2, № 4, p. 182—192.
5. Weiss J. J. Phys. Chem., 1937, v. 41, № 8, p. 1107—1116.

6. Долгоплоск Б.А., Парфенова Г.А. Механизм ингибирования цепных радикальных реакций. Тр. ВНИИСК, М., 1951.
7. Harold H.R., Cheselden Q.D. US Patent № 2547938, Int. Cl. C07C 409/08. Appl. № 738726, Patented 04 Apr. 1951.
8. Grieve W.S.M., Hey D.H. J. Chem. Soc., 1934, № 11, p. 1797—1806.
9. Kharasch M.S., Fono A., Nudenberg W. J. Org. Chem., 1950, v. 15, № 4, p. 753—762.
10. Boozer C.E., Ponder B.W., Trisler J.C. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 7, p. 1506—1507.
11. George P. Trans. Faraday. Soc., 1946, v. 42, № 3—, p. 210—216.
12. Hall R.H., Quin D.C. Patent GB № 610293, Int. Cl. C07C 409/08. Appl. № 010738, Patented 10 Oct. 1948.
13. Armstrong J.P., Hall R.H. e. a. Patent GB № 630286, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 008742, Patented 10 Oct. 1944.
14. Hawkins B.L.E., Quin D.S. e. a. Patent GB № 641250, Int. Cl. C07C 409/0. Appl. № 017118, Patented 09 Jul. 1950.
15. Симанов В.А., Немцов М.С. Ж. общей химии, 1960, т. 30, № 5, с. 1420—1428.
16. Emerson W.S., Hayd I.W. US Patent № 2447400, Int. Cl. C07C 45/00. Appl. № 642136, Patented 17 Jul. 1948.
17. Bernies K.H. Patent GB № 760367, Int. Cl. C07C 409/0. Appl. № 017926, Patented 31 Oct. 1956.
18. Conner I.S., Iohr A.D. US Patent № 2632774, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 128238, Patented 24 March 1953.
19. Joris G.G. US Patent № 2577768, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 105648, Patented 11 Dec. 1951.
20. Joris G.G. US Patent № 2613227, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 163805, Patented 07 Oct. 1952.
21. Joris G.G. US Patent № 2621213, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 105647, Patented 09 Dec. 1952.
22. Joris G.G. Patent Canada № 498027, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № CAD498027, Patented 12 Jan. 1953; Patent Canada № 498028, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № CAD498028, Patented 12 Jan. 1953.
23. Patent GB № 701298, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 004968, Patented 23 Dec. 1953.
24. Joris G.G. US Patent № 2619509, Int. Cl. C07C 409/00. Appl. № 105651, Patented 25 Nov. 1952.
25. Joris G.G. Patent Canada № 508505, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № CAD508505, Patented 28 Dec. 1954.
26. Mosnier M.M., Fournet A. US Patent № 2681937, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 19520128, Patented 22 Jun. 1954.
27. Patent France № 1111244, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № FRD1111244, Patented 23 Feb. 1956.
28. Joris G.G. US Patent № 2776999, Int. Cl. C07C 409/10. Appl. № 321720, Patented 08 Jan. 1957.
29. Симанов В.А., Немцов М.С. Ж. общей химии, 1960, т. 30, № 7, с. 2153—2161.
30. Симанов В.А., Немцов М.С. Там же, 1962, т. 32, № 9, с. 2914—2918.
31. Симанов В.А., Немцов М.С. Там же, 1962, т. 32, № 9, с. 2919—2925.
32. Симанов В.А., Немцов М.С. Там же, 1962, т. 32, № 9, с. 2925—2929.
33. Симанов В.А., Немцов М.С. Там же, 1962, т. 32, № 10, с. 3179—3183.
34. Винник М.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 5, с. 998; Либрович Н.Б., Майоров В.Д. Там же, 1977, № 3, с. 684—687.
35. Либрович Н.Б., Майоров В.Д. Там же, 1977, № 3, с. 684—687.
36. Кислина И.С., Сысоева С.Г., Антоновский В.Л., Закошанский В.М., Бушмакин Л.Г., Винник М.И. Кинетика и катализ, 1988, т. 29, № 6, с. 1471—1474.
37. Кислина И.С., Сысоева С.Г., Закошанский В.М. и др. IV Всес. конф. по механизму каталитических реакций. Тез. докл., ч. 1. М., 1986, с. 16—18.
38. Кислина И.С., Сысоева С.Г., Антоновский В.Л., Закошанский В.М., Бушмакин Л.Г., Винник М.И. Кинетика и катализ, 1989, т. 30, № 1, с. 227—228.
39. Осипова Г.Ф., Рябова Р.С., Винник М.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 5, с. 1001—1005.
40. Закошанский В.М., Грязнов А.К. и др. Патент РФ № 2141938, МКИ(6) C07C 37/08. № 96123606/04, заявл. 15.12.1996, опубл. 27.11.1999, Бюл. № 33, с. 162.
41. Закошанский В.М., Юрьев Ю.Н., Идлис Г.С., Александров А.С. Ж. физ. химии, 1984, т. 58, № 5, с. 1265—1267.
42. Закошанский В.М., Москович Ю.Л., Чулков В.П., Светличная С.Г. В сб.: Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах. Тез. Всес. научн. конф. ХГУ. Харьков, изд-во ХГУ, 1987, с. 32.
43. Кислина И.С., Винник М.И., Сысоева С.Г., Закошанский В.М., Светличная С.Г. Известия АН СССР. Сер. хим., 1992, № 1, с. 72—77.
44. Закошанский В.М., Юрьев Ю.Н., Баева Т.Е., Александров А.С. В сб.: Матер. координационного совещ. по проблеме фенола и ацетона. Сб. докладов. Новокуйбышевск, 1982, с. 59—72.
45. Закошанский В.М., Федосеев Ф.Г., Карасев В.Н. и др. Патент РФ № 1361937, МКИ C07C 39/04. № 3976588/23-04, заявл. 14.11.1985, опубл. 22.08.1987, БИУ, 1995, с. 100.
46. Москович Ю.Л., Эйгин С.В., Закошанский В.М. и др. Патент РФ № 1391030, МКИ C07C 49/08. № 4088063/23-04, заявл. 10.07.1986, опубл. 22.12.1987, БИУ, 1995, с. 100.
47. Закошанский В.М., Москович Ю.Л., Гурфейн Н.С. и др. Патент РФ № 1563181, МКИ C07C 49/08. № 4481697/23-04, заявл. 26.07.1988, опубл. 08.01.1990, БИУ, 1995, с. 100.
48. Грязнов А.К., Кривошеев В.П., Закошанский В.М. и др. Патент РФ № 1699135, МКИ C07C 39/04. № 4612035/26, заявл. 01.12.1988, опубл. 15.08.1991, БИУ, 1995, с. 101.
49. Zakoshansky V.M. US Patent № 5254751, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 944688, Filed 14 Sept. 1992, Patented 19 Oct. 1993.
50. Закошанский В.М., Грязнов А.К. Патент РФ № 2108318, МКИ C07C 27/00. № 94007336/04, заявл. 1.03.1994, опубл. 10.04.1998, Бюл. №10, с. 208.
51. Zakoshansky V.M., Griaznov A.K. US Patent № 5530166, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 369104, Filed 13 Jan. 1995, Patented 25 Jun. 1996.

52. *Закошанский В.М., Грязнов А.К., Васильева И.И.* Патент РФ № 2142932, МКИ C07C 37/08. № 97118277/04, заявл. 3.11.1997, опубл. 20.12.1999, Бюл. №3, с. 226.
53. *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.
54. *Закошанский В.М., Юрьев Ю.Н., Александров А.С., Саленко И.В., Юрьева Р.А.* В: Нефтехимия: сб. науч. тр. Под ред. В.А. Проскуракова, Л.: Наука, 1985, с. 121—125.
55. *Юрьев Ю.Н., Закошанский В.М., Баева Т.Е., Александров А.С.* Матер. координационного совещ. по проблеме фенола и ацетона. Сб. докладов. Новокуйбышевск, 1982, с. 59—72.
56. *Юрьев Ю.Н., Закошанский В.М.* Там же, Новокуйбышевск, 1982, с. 73—74.
57. *Закошанский В.М., Юрьев Ю.Н., Москович Ю.Л., Баева Т.Е., Александров А.С., Чулков В.П.* Там же, Новокуйбышевск, 1982, с. 75—85.
58. *Закошанский В.М., Юрьев Ю.Н., Баева Т.Е., Москович Ю.Л., Александров А.С. и др.* Там же, Новокуйбышевск, 1982, с. 86—89.
59. *Закошанский В.М.* Катализ в промышленности, 2002, № 5, с. 9—22.
60. *Закошанский В.М.* В: Процессы нефтепереработки и нефтехимии. Сб. науч. тр. Всерос. н.-и. ин-та нефтехимических процессов. СПб.: ГИОРД, 2005, с. 108—130.
61. *Zakoshansky V.M.* 2nd Asia Phenol/Acetone & Derivatives Markets. Shanghai, 24—25 February, 2005.
62. *Добротворский А.М., Пинсон В.Ю., Закошанский В.М.* VI Менделеевская дискуссия. Сб. докладов. Харьков, изд-во ХГУ, 1983, с. 276.
63. *Zakoshansky V.M.* Patent EP № 0589588, EPC Code C07C 37/08. Appl. № 1993000307016; Filed 06 Sept. 1993, Patented 13 March 2002.
64. *Zakoshansky V.M.* Patent EP № 1142855, EPC Code C07C 37/08. Appl. № 1993001112781, Filed 06 Sept. 1993, Patented 31 Aug. 2005.
65. *Zakoshansky V.M.* Patent EP № 0738698, EPC Code C07C 37/08. Appl. № EP 1996000202123, Filed 06 Sept. 1993, Patented 23 Jul. 2000.
66. *Zakoshansky V.M.* Patent EP № 0873983, EPC Code C07C 37/08. Appl. № EP 1998000112218, Filed 06 Sept. 1993, Patented 06 Feb. 2002.
67. *Закошанский В.М.* Катализ в промышленности. 2002, № 1, с. 29—41.
68. *Zakoshansky V.M.* AIChE First Int. Aromatics Procedures Conf. New Orleans, Louisiana, 10-14 March, 2001, p. 166—174.
69. *Zakoshansky V.M.* AIChE Second Int. Aromatics Processing Conf. New Orleans, Louisiana, March 30-April 3, 2003, p. 794—803.
70. *Sifniades S., Tunick A.A., Koff F.W.* US Patent № 4358618, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 276,233, Filled 22 Jun. 1981, Patented 09 Nov. 1982.
71. *Marshall B.K. Jr., DeCaria A. J., Hertzog R.R., Sifniades S., Fisher W.B.* US Patent Application № 20030088129 USA, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 19770, Filled. 19 July 2002.
72. *Fulmer J.W. e. a.* US Patent № 7,109,385, Int. Cl. C07C 37/08 (20060101). Appl. № 11/ 092,078, Filed 29 March 2005, Patented 19 September 2006.
73. *Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I.* US Patent № 6066767 USA, Int. Cl. C07C 37/68. Appl. № 09/247388, Filed 10 Feb. 1999, Patented 23 May 2000.
74. *Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н.* XIII Межд. научно-технич. конф. «РЕАКТИВ-2000». Тез. докл. Тула.: Изд. ТПУ, 2000, с. 215—216.
75. *Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н.* В: Нефтепереработка и нефтехимия. Инф. сб. ЦНИИТЭнефтехима, 2000, № 12, с. 34—38.
76. *Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н. и др.* Патент РФ № 2266275, МКИ C07C 39/04. № 2004111561/04, заявл. 16.04.2004, опубл. 20.12.2005, Бюл. № 35, 2005.
77. *Bhinde M.V., Keenan S.R.* AIChE Second Int. Aromatics Processing Conf. New Orleans, Louisiana, March 30—April 3, 2003, p. 756—763.
78. *Флид Р.М., Мусеев И.И.* Ж. приклад. химии, 1954, т. 27, № 11, с. 1145—1150.
79. *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.
80. *Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I., Griaznov A.K.* US Patent № 5502259, Int. Cl. C07C 037/68. Appl. № 290258, Filed 15 Aug. 1994, Patented 26 March 1996.