

УДК 547.562:66.048

Очистка фенола от гидроксиацетона и 2-метилбензофурана методом ректификации

И. И. Васильева, Т. Н. Тывина, И. В. Дмитриева

ИРИНА ИВАНОВНА ВАСИЛЬЕВА — кандидат технических наук, директор по науке ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Область научных интересов: фазовые равновесия, азеотропные свойства, процессы ректификации, процессы адсорбционного разделения. E-mail i.vasilyeva@illallc.com, illa.ru@illallc.com

ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА ТЫВИНА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Область научных интересов: фазовые равновесия систем газ—жидкость, ректификация.

ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА ДМИТРИЕВА — научный сотрудник, ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Область научных интересов: производство полимеров, процессы ректификации.

192148 Санкт-Петербург, д. 40, ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Железнодорожный пр., тел. (812)449-43-59, тел./факс (812)449-43-59, E-mail laboratory@illallc.com

С момента появления ~20 лет тому назад различного типа карбонатных пластиков, производимых на основе фенола и ацетона, возникла потребность в феноле высокого качества.

Чтобы достичь условий, удовлетворяющих требованиям к фенолу высшей категории качества (т.н. «карбонатной чистоты»), и для очистки фенола от двух ключевых примесей — гидроксиацетона (ГА) и 2-метилбензофурана (2-МБФ), потребовалось значительно усложнить традиционную схему ректификации введением дополнительных колонн азеотропно-экстрактивной ректификации и установкой более эффективных тарелок в ряде колонн. Эти меры, хотя и не кардинально, решили проблему очистки от ГА и 2-МБФ: фенол требуемого качества на большинстве заводов производится, но слишком дорого, и его качество далеко не стабильно — любые сбои в составе потока продуктов, поступающих на разделение, приводят к снижению качества.

В силу указанных причин исследователи вынужденно начали поиск путей кардинального решения очистки фенола. По сути это выбор между направлением дальнейшего повышения эффективности колонн разделения с усложнением схемы ректификации и чисто химическим направлением — исключением образования 2-МБФ на узле каталитической очистки фенола.

Первый путь — очистка фенола методом ректификации — рассматривается в рамках данной статьи. Для проведения корректного анализа причин неэффективной работы узла ректификации потребовались подробные исследования фазовых равновесий в системах ГА—вода, ГА—фенол, ГА— α -метилстирол (АМС) и ГА—кумол и азеотропных свойств. Результаты более ранних

исследований некоторых из указанных систем в узком интервале концентраций не удовлетворяли ни исследователей, ни практиков, поскольку, во-первых, не объясняли причины ухудшения качества фенола и, во-вторых, находились в противоречии с практикой эксплуатации колонн разделения рассматриваемых продуктов. Результаты проведенных в данной работе исследований дают ответ на целый ряд ранее неясных аспектов стадии ректификации.

Физико-химические особенности систем,
содержащих ГА и 2-МБФ

Критический обзор литературных данных

Ранее были исследованы [1] фазовые равновесия в системах ГА—вода, ГА—фенол, ГА—АМС и ГА—кумол при концентрациях ГА, не превышающих 0,4%(мас.). Изученный интервал концентраций ГА не позволяет определить наличие или отсутствие в системах азеотропных свойств, вследствие чего невозможно выявить термодинамико-топологические закономерности диаграмм равновесия жидкость—пар и дистилляционных линий. Кроме того, для исследования использовали [1] вещества с чистотой 95—98%(мас.); равновесные фазы в системах с очень низкой концентрацией одного из компонентов анализировали рефрактометрическим и денсиметрическим методами, а исследованный интервал концентраций не позволял проверить термодинамическую согласованность данных, поэтому полученные данные имеют значительные погрешности.

В работе [2] представлены данные о фазовых равновесиях в системах вода—ГА и фенол—ГА—вода, но не

исследованы фазовые равновесия в системе фенол—ГА, а для построения диаграмм бинарных систем фенол—АМС и вода—АМС использовали старые, ненадежные и непроверенные литературные данные [3—5] по азеотропным свойствам. Все это привело к принципиальным ошибкам в определении структуры областей и линий дистилляции в диаграммах тройных систем фенол—ГА—вода и фенол—АМС—вода и, как следствие, к неверным выводам об условиях выделения чистого фенола из смеси его с водой, ГА и АМС. Исследования процесса ректификационной очистки фенола от ГА, описанные в [2], могут привести эксплуатационников к ложному направлению поиска режимов выделения чистого фенола.

Данные о фазовых равновесиях в системах, содержащих 2-МБФ, в литературе отсутствуют, что не позволяло провести корректный расчёт промышленной колонны.

Условия экспериментальных исследований и характеристика используемых веществ

В настоящей работе для определения условий очистки фенола от ГА и 2-МБФ исследованы фазовые равновесия жидкость—пар в бинарных системах ГА—вода, ГА—фенол, ГА—АМС и ГА—кумол при давлении 0,2 атм, азеотропные свойства бинарных и тройных смесей системы фенол—АМС—ГА—вода при давлениях 0,2 и 1 атм, а также фазовые равновесия в системах 2-МБФ—вода, 2-МБФ—фенол, 2-МБФ—АМС и 2-МБФ—кумол при давлении 1 атм. В работе [6] уже было показано, что именно системы, содержащие кумол, АМС, воду и фенол, определяют теоретические основы очистки фенола от ГА и 2-МБФ.

В экспериментах использовали специально очищенные вещества. Физико-химические характеристики используемых веществ представлены в табл. 1. Контроль за чистотой используемых веществ осуществляли по показателю преломления n_D^{20} , температуре кипения и плотности d_4^{20} , отсутствие примесей устанавливали хроматографически.

Таблица 1

Физико-химические характеристики используемых веществ

Компонент	n_D^{20}	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d_4^{20}, \text{г/см}^3$
Фенол	1,5426	181,8	1,063
АМС	1,5437	165,4	0,913
Кумол	1,4915	152,4	0,862
ГА	1,4295	145,5 (с разл.)	1,082
2-МБФ	1,5495	197,5	1,054

Исследование равновесия жидкость—пар для гомогенных смесей проводили на модифицированном приборе конструкции Джилеспи [4], для гетерогенных смесей на эбулиометре конструкции Свентославского [4]. Азеотропные свойства гетерогенных смесей изучали

методом ректификации. Использовали ректификационную колонну эффективностью 30 т.т., подключенную к моностабилизирующей установке [7, с. 492] и снабженную модифицированной головкой для отбора расслаивающегося конденсата пара. Для равномерного кипения кубовой жидкости применяли перемешивание магнитной мешалкой. Отобранный конденсат пара гомогенизировали изопропиловым спиртом.

Состав равновесных фаз определяли хроматографически. Для анализа смесей, содержащих ГА, использовали стеклянную насадочную колонку. Относительная погрешность не превышала 2%.

Поскольку ГА разлагается выше 145 °С, фазовые равновесия в бинарных системах определяли при давлении 0,2 атм, при котором температуры смесей не превышали 135 °С. В связи с тем, что в промышленности преимущественно выделяют товарный фенол в условиях, близких к атмосферным, азеотропные свойства систем, содержащих ГА, дополнительно исследовали и при атмосферном давлении.

Экспериментальные данные о фазовых равновесиях

Полученные данные о равновесии жидкость—пар в системах, определяющих условия очистки фенола от ГА и 2-МБФ, приведены в табл. 2 и 3. Корректность полученных данных проверена на термодинамическую совместимость по методу Редлиха—Кистера [8].

Все исследованные системы, содержащие ГА, являются гомогенными, а полученные данные по фазовым равновесиям указывают:

- на отсутствие азеотропа в системе ГА—вода;
- на наличие положительных азеотропов (с минимумом температуры кипения) в системах ГА—АМС и ГА—кумол;
- на наличие отрицательного азеотропа (с максимумом температуры кипения) в системе фенол—ГА.

Составы азеотропных смесей с минимумами температур кипения были подтверждены дополнительно методом ректификации на колонке эффективностью 30 т.т.

Методом ректификации были исследованы азеотропные свойства всех тройных смесей системы фенол—кумол (АМС)—ГА—вода при давлениях 0,2 и 1 атм. Результаты исследований азеотропных свойств тройных смесей приведены в работе [6].

Состав азеотропа ГА—фенол при атмосферном давлении экспериментально не исследовали из-за большой вероятности термического разложения ГА.

Результаты исследований позволили установить, что при повышении давления отсутствует тенденция к вырождению азеотропа ГА—фенол. Согласно 2-му закону М.С. Вревского [8] для систем с отрицательными отклонениями от идеальности в случае повышения давления состав азеотропа обогащается компонентом, имеющим более низкую теплоту испарения в сравнении с другими продуктами, входящими в состав исследуемой смеси. Аналогичная картина наблюдается и для ГА,

Таблица 2

Фазовые равновесия жидкость—пар в бинарных системах, содержащих ГА, при давлении 0,2 атм

Состав жидкости X_1 , %(мол.)	Система							
	ГА(1)—кумол(2)		ГА(1)—АМС(2)		ГА(1)—фенол(2)		ГА(1)—вода(2)	
	$T_{\text{кип}}$ смеси, °C	Состав пара Y_1 , %(мол.)						
0,00	99,07	0,000	111,50	0,00	131,84	0,00	60,02	0,00
4,40					133,00	4,40		
10,00	86,35	42,45	103,90	30,86	132,80	11,89	60,85	3,95
20,00	84,25	47,70	99,52	46,62	131,20	28,96	61,72	5,91
30,00	83,92	48,20	96,85	56,04	128,00	55,00	62,81	7,68
40,00	83,82	48,50	95,24	62,14	125,00	70,00	64,36	9,87
48,50	83,80	48,50						
50,00	83,80	48,50	94,33	66,29	120,00	81,80	66,57	12,94
60,00	83,85	48,55	93,89	69,23	115,00	89,00	69,61	17,47
70,00	84,00	48,70	93,73	71,54	110,50	93,66	73,72	24,43
72,30			93,74	72,30				
80,00	84,59	49,48	93,81	74,10	105,05	97,01	79,25	35,78
90,00	87,55	59,06	94,50	79,38	101,13	98,93	86,92	56,18
100,00	98,45	100,00	98,45	100,00	98,45	100,00	98,45	100,00

Таблица 3

Фазовые равновесия жидкость—пар в бинарных системах, содержащих 2-МБФ, при давлении 1 атм

Состав жидкости X_1 , %(мол.)	Система							
	2-МБФ(1)—кумол(2)		2-МБФ(1)—АМС(2)		2-МБФ(1)—фенол(2)		2-МБФ(1)—вода(2)	
	$T_{\text{кип}}$ смеси, °C	Состав пара Y_1 , %(мол.)						
0,00	152,42	0,00	166,20	0,00	181,65	0,00	100,00	0,00
3,82							99,67	3,82
10,00	160,81	0,12	172,70	0,64	186,40	1,59	99,67	3,82
20,00	173,94	1,42	181,71	3,74	192,24	6,65	99,67	3,82
30,00	187,54	6,93	190,32	11,64	197,36	16,39	99,67	3,82
40,00	198,51	19,88	196,80	24,92	200,92	30,16	99,67	3,82
50,00	204,94	39,29	200,59	41,49	202,76	45,82	99,67	3,82
55,00	206,40	49,73	201,56	49,99	203,09	53,61	99,67	3,82
58,14					203,14	58,14		
59,67	206,87	59,67						
60,00	206,87	59,67	202,03	58,17	203,11	61,06	99,67	3,82
63,50			202,12	63,50				
70,00	205,75	76,27	201,85	72,70	202,40	74,37	99,67	3,82
80,00	203,19	87,83	200,74	84,33	201,03	85,18	99,67	3,82
90,00	200,26	95,30	199,19	93,24	199,33	93,59	106,25	5,20
100,00	197,51	100,00	197,51	100,00	197,51	100,00	197,51	100,00

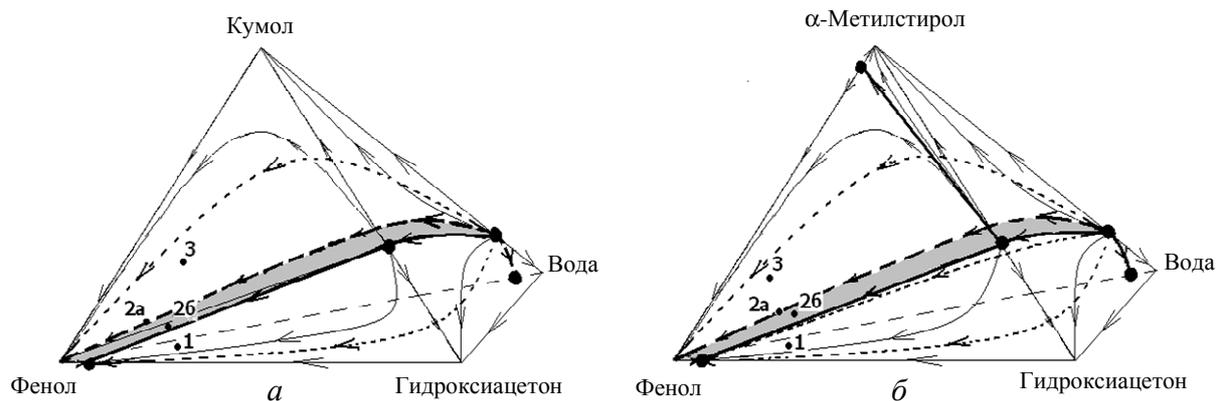


Рис. 1. Диаграмма дистилляционных линий в системах кумол—вода—фенол—ГА (а) и АМС—вода—фенол—ГА (б) (концентрации — % мол.)

теплота испарения которого ниже, чем фенола. Были построены диаграммы линий дистилляции и выявлены области ректификации, определяющие условия максимально полной очистки фенола от ГА, которые представлены на рис. 1.

На рис. 1 стрелками указаны направления дистилляционных линий. Заштрихованная поверхность, ограниченная особыми точками: фенолом, азеотропом кумол—вода, азеотропом кумол—ГА и азеотропом фенол—ГА, — это разделяющая поверхность областей ректификации четверной системы. На рис. 1 показаны три фигуративные точки, отвечающие составу поступающих на стадию ректификации продуктов для различных технологий.

Точка 1 расположена ниже разделяющей поверхности и отвечает составу с содержанием кумола $\leq 3\%$ (мас.); дистилляционные линии ректификации направлены к азеотропу фенол—ГА. В этом случае очистить фенол от ГА невозможно, что и подтверждается промышленной практикой.

Точка 2а расположена на пересечении поверхностей системы фенол—кумол—вода и разделяющей поверхности четверной системы фенол—азеотроп кумол—вода—азеотроп кумол—ГА и фенол—ГА; дистилляционные линии направлены в сторону фенола. В этом случае очистить фенол от ГА возможно.

Точка 2б расположена на разделяющей поверхности, дистилляционные линии направлены в сторону азеотропа фенол—ГА, а это означает, что в этом случае очистить фенол от ГА невозможно.

Точка 3 расположена выше разделяющей поверхности, все дистилляционные линии направлены к чистому фенолу. Именно в этих условиях лучше всего очищать фенол от ГА. Однако если ректификация рассматриваемых продуктов осуществляется в колоннах с ограниченным количеством тарелок и/или их эффективность недостаточна для конкретной нагрузки, получить полностью очищенный от ГА фенол практически невозможно.

Исследование систем, содержащих 2-МБФ, показало, что система 2-МБФ—вода является гетерогенной, а системы с кумолом, АМС и фенолом являются гомогенными.

Полученные данные по фазовым равновесиям указывают на наличие положительных азеотропов (с минимумом температуры кипения) в системе 2-МБФ—вода и отрицательных азеотропов (с максимумом температуры кипения) в системах 2-МБФ—фенол, 2-МБФ—АМС и 2-МБФ—кумол.

Были построены диаграммы линий дистилляции и выявлены поверхности области ректификации, определяющие условия очистки фенола от 2-МБФ, которые представлены на рис. 2.

Как видно, в системах кумол (АМС)—вода—фенол—2-МБФ разделяющая поверхность четверной системы ограничена особыми точками: азеотропом вода—2-МБФ, азеотропом кумол (АМС)—вода и фенолом.

Область, в которой возможна эффективная очистка фенола от 2-МБФ, ограничена пересечением следующих поверхностей:

- разделяющей поверхностью,
- поверхностью, образованной фенолом, водой и азеотропом 2-МБФ—вода,
- поверхностью, образованной фенолом, водой и азеотропом кумол—вода,
- поверхностью, образованной водой и азеотропами кумол—вода и 2-МБФ—вода.

Полученные результаты убедительно показывают, почему в промышленных условиях, когда пытаются достичь более высокой степени отгонки 2-МБФ от фенола с помощью только одного параметра, например увеличением подачи воды, очистка фенола неэффективна.

Иногда, как в случае низкого содержания кумола 1—3% (мас.) в разделяемых продуктах, задача очистки фенола от 2-МБФ вообще не решается. При высоком со-

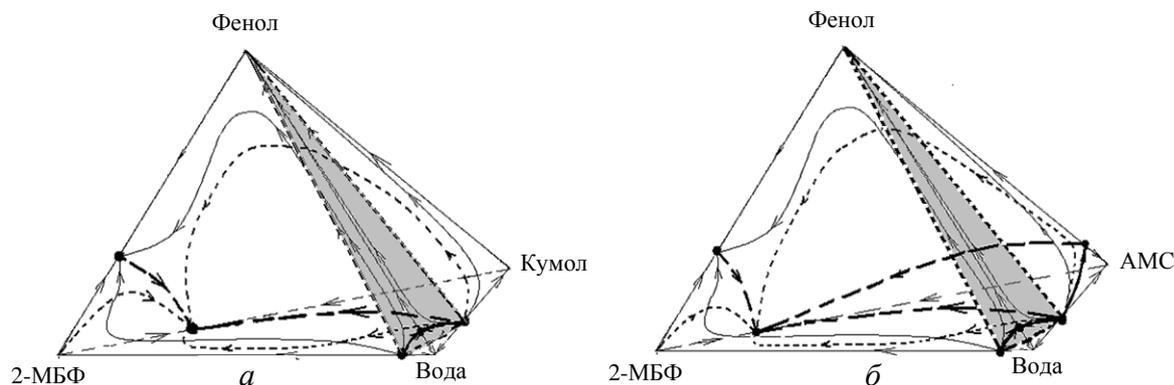


Рис. 2. Диаграмма дистилляционных линий в системах кумол—вода—фенол—2-МБФ (а) и АМС—вода—фенол—ГА—2МБФ (концентрации — % мол.)

держании кумола (~28% мас. в разделяемых продуктах) и вынужденно низкой концентрации воды очистка фенола от 2-МБФ осложняется именно из-за низкой концентрации воды.

Оптимальные пути очистки фенола от ГА и от 2-МБФ

Анализ структурных закономерностей диаграмм фазового равновесия показывает, что оптимальная очистка фенола от ГА осуществляется методом азеотропно-экстрактивной ректификации с применением комбинированного разделяющего агента, в качестве которого используется смесь кумола и АМС и воды. Основным условием является поддержание определенного массового соотношения концентраций углеводородов (кумола и АМС) и воды в составе разделяемых смесей.

Из диаграмм фазового равновесия следует, что необходимый для практики уровень очистки фенола от 2-МБФ достигается при азеотропно-экстрактивной ректификации с применением в качестве азеотропного агента воды. Но это доступно лишь при условии поддержания массового соотношения воды, кумола (АМС) и 2-МБФ, выше или равного массовому соотношению воды в азеотропах с кумолом (АМС) и 2-МБФ.

При этом требуемая в промышленном процессе очистка фенола одновременно и от ГА, и от 2-МБФ при использовании одной разделяющей колонны даже теоретически нерешаемая задача. Каждый из указанных компонентов требует сугубо определенных условий (режима в колонне), которые непригодны для другого компонента. Из диаграммы рис. 3 наглядно видно, что концентрационные области, в которых необходимо проводить ректификацию для очистки фенола от ГА и 2-МБФ, абсолютно различны. Очистку фенола от ГА нужно вести в концентрационной области, где много кумола (АМС), поддерживая определенное массовое соотношение кумола (АМС) и воды в составе разделяемых смесей. Очистку фенола от 2-МБФ нужно вести в

концентрационной области, где много воды, поддерживая определенное массовое соотношение воды и кумола (АМС) и воды и 2-МБФ. Концентрационная область для очистки фенола от ГА ограничена вершинами: кумол (АМС), фенол и азеотропы кумол—ГА, фенол—ГА и кумол—вода. Концентрационная область для очистки фенола от 2-МБФ ограничена вершинами: вода, фенол и азеотропы вода—2-МБФ, кумол—вода. Для одновременной очистки фенола от ГА и 2-МБФ необходимо пересечение или наложение концентрационных областей, что недостижимо (см. рис. 3). Концентрационные области очистки фенола от ГА и 2-МБФ не накладываются друг на друга, а только соприкасаются по линии, проходящей в тройной системе фенол—кумол—вода из бинарного азеотропа кумол—вода в вершину фенола (линии пересечения разделяющих поверхностей систем фенол—кумол(АМС)—вода—ГА и фенол—кумол(АМС)—вода—2-МБФ). Таким образом, отсутствие общей области концентраций не позволяет одновременную очистку фенола от ГА и 2-МБФ даже теоретически.

Указанные выводы убедительно подтверждены практикой эксплуатации промышленных колонн, на

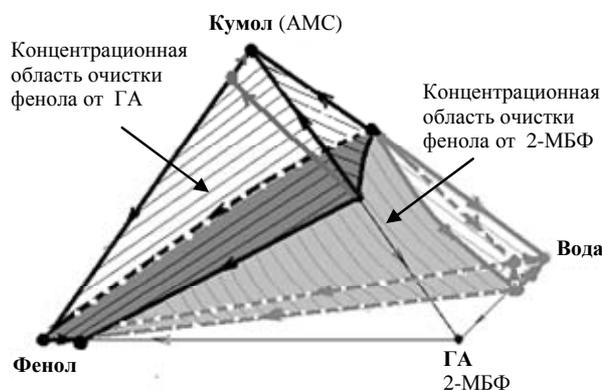


Рис. 3. Концентрационные области очистки фенола от ГА и 2-МБФ

которых вариации режимов не приводили и в принципе не могли привести к эффективной очистке одновременно от ГА и 2-МБФ.

Представленные на рис. 1—3 диаграммы очень наглядно и убедительно показывают даже для неспециалистов, что проблема очистки фенола от ГА и 2-МБФ методом ректификации чрезвычайно сложна, требует установки не менее двух колонн высокоэффективной экстрактивной ректификации со значительными затратами пара.

Достичь полной очистки фенола от ГА и 2-МБФ на реальных промышленных колоннах практически невозможно из-за непостоянства составов потоков питания колонн, т.е. из-за трудности (а зачастую невозможности) поддержания составов потоков в требуемой концентрационной области, а также вследствие ограниченной эффективности колонн.

Анализ промышленных способов очистки фенола от ГА и 2-МБФ

В технологии, где содержание кумола в продуктах разложения гидропероксида кумола (ГПК) равно ~12%(мас.), используют две колонны азеотропно-экстрактивной ректификации с двумя различными азеотропными агентами.

В колонне разделения ацетонового и фенольного потоков очистка фенола от ГА осуществляется комбинированным разделяющим агентом, подаваемым с питанием колонны. В составе питания массовое соотношение смеси кумола и АМС и воды должно соответствовать азеотропному, тогда выполняется основное условие очистки фенола от ГА. Промышленный опыт эксплуатации подтверждает, что фенольный поток, выходящий из колонны азеотропно-экстрактивной ректификации, в проектном режиме содержит 0,0008—0,001%(мас.) ГА. Для очистки фенола от 2-МБФ в данной технологии на колонне доочистки фенола от углеводородов и 2-МБФ используют в качестве азеотропного агента воду, которая подается на флегму в таком количестве, чтобы в большей части колонны на тарелках концентрация воды превышала 90%(мол.). Это обеспечивает нужную степень очистки фенола от 2-МБФ. Промышленный опыт эксплуатации подтверждает, что фенольный поток, выходящий из колонны доочистки фенола от углеводородов и 2-МБФ, в проектном режиме содержит не более 0,0003—0,0005%(мас.) 2-МБФ. Именно таким способом удается в данной технологии осуществить требуемую для промышленного процесса очистку фенола от ГА и 2-МБФ.

В технологии, где содержание кумола в продуктах разложения ГПК составляет 28—30%(мас.), очистку фенольного потока от ГА и 2-МБФ осуществляют в условиях азеотропно-экстрактивной ректификации с использованием одной колонны. Поскольку, как показал проведенный выше анализ, одновременная очистка фенола от ГА и от 2-МБФ невозможна, в колонну для полного отгона кумола и АМС от фенола на флегму

вынуждены подавать воду. Это приводит к очистке фенола от 2-МБФ, но к неполной очистке от ГА.

В случае неполного отгона кумола и АМС, что происходит при подаче на флегму органической фазы, получаемый кубовый фенольный поток очищается от ГА, но будет содержать повышенное количество 2-МБФ, так как его отгонка из смеси продуктов, не содержащей воды, в принципе является нерешаемой задачей. Промышленный опыт эксплуатации данной технологии подтверждает, что фенольный поток, выходящий с колонны отгона углеводородов содержит значительное количество ГА (~0,01%(мас.)) даже в проектном режиме, не говоря уже о режимах работы колонны при повышенной нагрузке или при часто встречающихся в практике нарушениях проектного режима. В связи с этим на стадии каталитической очистки фенола образуется предсказуемо высокое количество 2-МБФ, из-за чего вынуждены использовать многореакторную каталитическую очистку с большим временем пребывания.

В технологии, где содержание кумола в продуктах разложения гидропероксида кумола составляет не более 3%(мас.), очистку фенольного потока от ГА методом ректификации осуществить практически невозможно, а очистку от 2-МБФ на колонне доотгона кумола и АМС проводят в условиях низкой концентрации воды, что обуславливает необходимость доочистки фенола от ГА и от 2-МБФ. Режим работы колонны доотгона АМС далек от необходимого режима азеотропно-экстрактивной ректификации.

В колонне разделения ацетонового и фенольного потоков из-за низких концентраций кумола и АМС и высокой концентрации воды их массовое соотношение к воде значительно ниже азеотропного. Согласно выявленным структурным закономерностям (см. рис. 1, точка 1), фенольный поток неизбежно будет содержать то количество ГА, которое поступает в колонну вместе с питанием, т.е. весь ГА пойдет по кубу колонны вместе с фенолом, приводя к образованию недопустимо высокого количества 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола и последующей практически нерешаемой проблеме очистки фенола от 2-МБФ. Тем не менее выявленные теоретические закономерности позволили авторам найти нестандартное решение по очистке фенола от ГА при низком содержании кумола в разделяемых продуктах, см. работу [9].

Представленные выше теоретические основы процесса очистки фенола от ГА и 2-МБФ методом ректификации, с одной стороны, позволяют определить оптимальные пути получения очищенного фенола, а с другой, служат основой для расчета колонн многокомпонентной ректификации. В отсутствие полученных авторами данных о фазовых равновесиях и азеотропных свойствах систем, содержащих ГА и 2-МБФ, наблюдалось явное несоответствие результатов расчета колонн и практики промышленной их эксплуатации. Только с учетом рассчитанных параметров бинарного взаимодействия для уравнения NRTL [10, с. 180], представленных

Таблица 4

Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL для систем, содержащих ГА и 2-МБФ

Система	Параметры бинарного взаимодействия			
	τ_{12}	τ_{21}	G_{12}	G_{21}
ГА(1)—кумол(2)	1,203	1,645	0,739	0,662
ГА(1)—АМС(2)	1,949	0,013	0,524	0,996
ГА(1)—фенол(2)	-0,798	-0,291	1,341	1,113
ГА(1)—вода(2)	-1,335	3,023	1,313	0,540
2-МБФ(1)—кумол(2)	-2,139	0,093	2,353	0,964
2-МБФ(1)—АМС(2)	-1,917	0,908	2,088	0,706
2-МБФ(1)—фенол(2)	-1,838	1,418	2,037	0,578
2-МБФ(1)—вода(2)	1,492	2,793	0,593	0,376

в табл. 4, был получен корректный расчет колонн ректификации.

Следует отметить, что все подходы к разделению продуктов, содержащих ГА и 2-МБФ, с помощью методов ректификации, включая азеотропно-экстрактивную ректификацию, оказались чрезвычайно энергоемкими, недостаточно эффективными, капиталоемкими и высокозатратными. В частности, азеотропно-экстрактивная ректификация, частично решив проблему очистки от ГА и 2-МБФ, привела к значительному увеличению количества сточных вод фенольного процесса. Именно эти причины заставили разработчиков современной фенольной технологии [11—14] отказаться от многих подходов на узле ректификации, на чем построена работа подавляющего числа промышленных производств фенола / ацетона. Прежде всего, чтобы кардинально решить проблему, были созданы [11—14] технологии, исключающие образование 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола, что позволяет значительно упростить работу колонн азеотропно-экстрактивной ректификации и снизить затраты пара. Разработанные подходы в полной мере решают проблему очистки от ГА и 2-МБФ для всех технологий, отличающихся содержанием кумола, и не только на узле ректификации продуктов, но и на стадии каталитической очистки фенола, что гарантирует устойчивое получение фенола карбонатной чистоты. Приходится констатировать, что концепция очистки от ГА и 2-МБФ методами ректификации и азеотропно-экстрактивной очистки фенола является ошибочной — полезным, но уходящим в прошлое этапом развития фенольного процесса. Разумеется, новая концепция и стратегия со временем станет доминирующей. И свидетельство тому — появление аналогов указанным выше работам, в частности [15], а также появление целого ряда т.н. обходных патентов [16], пытающихся вслед за [11—14] решить проблему очистки от ГА до поступления продуктов в узел ректификации.

Тем не менее, поскольку подавляющее большинство промышленных производств продолжает использовать традиционную технологию ректификации и очистки

фенола, пренебрегать теоретическими основами, способами управления и оптимизации стадии ректификации продуктов не рекомендуется.

Выводы

1. Результаты детальных исследований фазовых равновесий и азеотропных свойств бинарных систем, содержащих кумол, АМС, фенол, воду, ГА и 2-МБФ, позволили:

— выявить ошибочность традиционных подходов к ректификации указанных продуктов в промышленных технологиях и предложить теоретическое обоснование технологии азеотропно-экстрактивной ректификации;

— определить причины различного содержания ГА в фенольном потоке при переменном содержании кумола (1—28% мас.) в разделяемых продуктах;

— доказать, что содержание ГА в феноле определяется содержанием кумола в разделяемых продуктах и располагается по количеству неотгоняемого из фенола ГА в ряд:

1—3%(мас.) кумола >> 26—30%(мас.) кумола >> 10—13%(мас.) кумола.

2. Применяемая в традиционной технологии азеотропно-экстрактивная ректификация для очистки фенола от ГА и 2-МБФ являлась вынужденной, но оказалась чрезвычайно энергоёмкой и недостаточно неэффективной.

3. Появление технологий, исключающих образование 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола, значительно упрощает и удешевляет стадию ректификации продуктов в фенольном процессе и позволяет отказаться от дорогостоящего водно-экстрактивного метода очистки фенола от 2-МБФ.

4. Полученные данные о фазовых равновесиях и азеотропных свойствах систем, содержащих ГА и 2-МБФ, позволили определить путь снижения содержания ГА в потоке, поступающем на каталитическую очистку, в рамках традиционных эксплуатируемых технологий разделения продуктов фенольного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Linek J., Wichertle I. Infinite-dilution activity coefficients of hydroxiacetone in water, acetone, cumene, α -methylstyrene and phenol. Thermodynamics research center. Texas A&M Univeversity, College station, 77843—3111.
2. Аристович В.Ю., Аристович Ю.В., Соколов А.Ю., Fulmer J. W. Ж. прикл. химии, 2003, т. 76, вып. 2, с. 205—207.
3. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971, 847 с.
4. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. М-Л.: Наука, 1966, 1423 с.
5. Wichterle I., Linek J., Hala E. Vapor-liquid equilibrium data bibliography. Amsterdam-London-New York.: Elsevier scientific publishing company, 1973, p. 1053.
6. Васильева И.И., Закошанский В.М. В кн.: Процессы нефтепереработки и нефтехимии. Сб. науч. тр. Всеросс. н.-и. ин-та нефтехимич. процессов. СПб.: ГИОРД, 2005, с. 131—153.

7. Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации. М.: Издатинлит, 1960, 631 с.
8. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968, 431 с.
9. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.В. Заявка РФ № 2006127521/04(029896), МКИ C07C 39/04. Заявл. 28.07.2006.
10. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989, 301 с.
11. Zakoshansky V.M., Vasilyeva I.I. US Patent № 6066767 A, Int. Cl. C07C 37/68. Appl. № 09/247388; Filed 10 Feb. 1999; Patented 23 May 2000.
12. Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н. Тез. докл. XIII Межд. научно-технич. конф. «РЕАКТИВ-2000». Тула.: Изд. ПТУ, 2000, с. 215—216.
13. Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н. Нефтепереработка и нефтехимия. Инф. сб. ЦНИИТЭнефтехима, 2000, № 12, с. 34—38.
14. Кошелев Ю.Н., Закошанский В.М. и др. Патент РФ № 2266275, МКИ C07C 39/04. Заявл. 16.04.2004, опубл. 20.12.2005, Бюл. 2005, № 35.
15. Weber M., Sigg R. e. a. Appl. USA No. 20030220528. Int. Cl. C07C 037/68. Filed 4 April 2003. Printed 27 Nov. 2003.
16. Aristovich Y.V., Aristovich V.Y., Fulmer J.W. e. a. US Patent № 6,576,798. Int. Cl. C07C 37/68 / Appl. № 683186, Filed 29 Nov. 2001, Patented 10 Jun. 2003.

ABSTRACTS

Analysis of development strategy of petrochemical industry till 2015 A.V.Artemov, A.V.Brykin, M.N.Ivanov, O.V.Shelyakov, V.A.Shumaev. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

Program of Russian Federation Government «Development strategy of Chemical and Petrochemical Industry till 2015» is analyzed. The program determines the priority lines of development of petrochemistry in Russian Federation.

Catalytic aromatization of low-molecular weight alkanes. A.A.Dergachev, A.L.Lapidus. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

The experimental data on the application of pentasil type zeolites in the aromatization of low-molecular weight alkanes are surveyed. Examples of the transformation of ethane and propane into aromatics over pentasils, containing Zn, Ga or Ga+Pt, are given. The important role of Pt in the formation of active and selective Ga-Pt-catalysts for the light alkanes aromatization is shown.

Oxidative processing of light alkanes: state and prospects. N.Ya.Usachev, V.V.Kharlamov, E.P.Belanova, T.S.Starostina, I.M.Krukovsky. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im.D.I.Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

Recent literature data on partial oxidation of light alkanes into syngas and oxidative coupling of methane into C₂ hydrocarbons are reviewed. The problems of these processes (high cost of pure oxygen; safety; activity, selectivity and stability of catalysts; temperature regime; coke formation and other byproducts; insufficient level of methane transformation into ethane and ethylene) are considered. Possible solutions of these problems and prospects of practical use of light alkanes processing are discussed.

Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. A.V.Anisimov, A.V.Tarakanova. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im.D.I.Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

The recent literature data on various methods of oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials, mainly of motor fuels, in homogeneous and heterogeneous conditions has been reviewed.

Sulfide hydrotreating catalysts of petroleum feedstocks. N.N. Tomina, A.A. Pimersin, I.K. Moiseev. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im.D.I.Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

The analysis of the literature on catalysis by sulfides of transition metals is carried out. Problems which now can be considered

solved, and unsolved problems are marked. Catalysts such as Co(Ni)Mo(W) on thermo stable oxides are considered. Arguments in support of a hypothesis about formation in oxide precursors of all this type of catalysts the heteropolycompounds (HPC) of Mo(W) are considered. Formation of HPC occurs at the hydrothermal stage of a synthesis of the catalysts under of contact of atoms Mo(W) and complexing agent in the acid medium. The role of the complexing agent can play atoms of a support (Si, Al, Ti, etc.) or atoms of the modifying additive.

Alternative process technologies for phenol production. V.M. Zakoshansky. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

This paper presents an analysis of available alternative phenol production technologies that bypass acetone. It is demonstrated that development of these technologies, from both the scientific and engineering points of view, has not achieved a level that would anticipate their commercial implementation in near future. On the other hand, modern cumene-based process technologies for combined production of phenol and acetone have achieved a maximum possible magnitude of selectivity, as well as potentially highest levels of process and environmental safety, and thus remain prevailing methods for phenol production.

Mechanism of Cumene Oxidation Process. V.M. Zakoshansky, A.V. Budarev. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

Analysis based on in-depth experimental research on a cumene oxidation process is presented. It is demonstrated, in particular, that the process occurs by two independent paths: by oxygen in a gas phase which is present at the liquid-gas interface; and by oxygen dissolved in the reaction medium. It is established that the last plays a key role in formation of by-products of cumene oxidation and, therefore, in reduction of process selectivity.

Reaction Medium in Commercial Phenol Synthesis. V.M. Zakoshansky. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, v. 52, № 4.

The review of the properties of reaction mediums involved at each process stage of cumene-based phenol/acetone production is presented. The discovered properties, in conjunction with the occurring chemical reactions, have allowed creating technologies that provide a maximum possible magnitude of selectivity for each process stage.