

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА I. ОБЗОР РЫНКА И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА

Е.А. Ананьева, Е.В. Егорова, Л.В. Ларин

Совместное получение фенола и ацетона из кумола – один из крупнотоннажных процессов основного органического синтеза. Этим методом получают более 90% производимого в мире фенола. В связи с этим растущие потребности в гидропероксиде изопропилбензола как в сырье для получения фенола и ацетона, так и в самостоятельном продукте, ведут к постоянной разработке высокоэффективных способов усовершенствования процесса, характеризующихся минимальными затратами энергии и ресурсов.

Приведен обзор рынка потребления, производства фенола, показана динамика средних цен на продукт, указаны основные направления и объемы поставок.

ОБЗОР РЫНКА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

Основные поставщики сырья

В СНГ мощности по производству фенола есть на 6 предприятиях: 5 из них расположены в России, а одно на Украине.

В настоящее время в России основные промышленные предприятия, специализирующиеся на выпуске фенола и ацетона, сосредоточены в Поволжском районе (более 50% суммарных мощностей производства фенола, более 45% – ацетона). Около 20% производственных мощностей размещены в Уральском регионе [1].

В России фенол выпускают следующие предприятия: ОАО «Уфаоргсинтез» (Уфа, Башкортостан), ОАО «Казаньоргсинтез» (Казань, Татарстан), ООО «Саратоворгсинтез» (Саратов); «Самараоргсинтез» (Новокуйбышевск, Самарская обл.); ОАО «Омский каучук» (Омск).

На Украине расположено ООО НПО «Инкор и Ко» (Дзержинск, Донецкая обл.), в состав которого входит «Фенольный завод» – единственный на территории стран СНГ перерабатывающий отходы коксохимических предприятий.

Проведенный анализ предприятий показывает, что в РФ фенол получают только кумольным методом, сырьем для которого является бензол и пропилен.

Алкилирование бензола пропиленом проводится в присутствии жидкого комплекса на основе хлористого алюминия, обеспечивающего высокую селективность процесса.

Выпуск пропилена в настоящее время осуществляется в России на 10 химкомбинатах, однако большинство предприятий не производят товарный продукт. Производство бензола в РФ ведется на предприятиях нефтеперерабатывающей и металлургической промышленности. Основные производители бензола и пропилена в РФ представлены в табл. 1 [2].

Направления и объемы поставок

Пропилен для синтеза фенола, в основном, получается на самих предприятиях – производителях фенола, или поступает по внутрикорпоративным связям (табл. 2) [2].

Так, например [2], ЗАО «Лукойл–Нефтехим» поставляет практически весь выпущенный на ООО «Ставролен» пропилен на ООО «Саратоворгсинтез» (в 2005 г. поставки составили 137.8 тыс. т). Кроме того, 31.8 тыс. т было получено от сторонних производителей («Сибур-Нефтехим» и «Нижнекамскнефтехим»). Ранее бензол на «Саратоворгсинтез» также поступал по внутрикорпоративным связям.

Таблица 1. Производство бензола и пропилена в РФ в 2004–2005 гг., тыс. т

Предприятие	Расположение	2004	2005
Бензол			
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	Нижнекамск, Татарстан	171.7	179.8
ОАО «Сибнефть - Омский НПЗ»	Омск	123.0	146.2
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	Салават, Башкортостан	139.7	137.6
ОАО «Уфанефтехим»	Уфа, Башкортостан	93.7	101.5
ООО «Ставролен»	Ставрополь	78.2	83.6
ОАО «Западно-Сибирский МК»	Новокузнецк, Кемеровская обл.	75.1	77.7
ОАО «Сибур-Нефтехим»	Кстово, Нижегородская обл.	76.8	63.8
ОАО «Ангарский завод полимеров»	Ангарск, Иркутская обл.	63.2	63.6
ОАО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез»	Пермь	39.9	49.9
ОАО «Уралоргсинтез»	Чайковский, Пермская обл.	29.6	41.0
ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез»	Кириши, Ленинградская обл.	25.0	40.0
ОАО «Алтай-Кокс»	Заринск, Алтайский край	46.3	36.1
ОАО «Рязанский НПЗ»	Рязань	31.8	35.9
ОАО «Новолипецкий МК»	Липецк	32.1	27.4
ОАО «Северсталь»	Череповец	34.4	26.9
ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез»	Ярославль	54.0	25.6
Прочие		53.7	52.4
Всего		1168.2	1189.0
Пропилен			
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	Нижнекамск, Татарстан	199.1	203.1
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	Салават, Башкортостан	120.3	142.8
ООО «Ставролен»	Ставрополь	128.9	137.8
ОАО «Уфанефтехим»	Уфа, Башкортостан	113.7	113.0
ООО «Томскнефтехим»		104.4	105.0
ОАО «Ангарский завод полимеров»	Ангарск, Иркутская обл.	102.7	103.2
ОАО «Сибур-Нефтехим»	Кстово, Нижегородская обл.	104.9	93.9
ОАО «Омский каучук»	Омск	76.2	74.4
ЗАО «Сибур-Нефтехим»	Пермь	57.3	63.0
ОАО «Казаньоргсинтез»	Казань, Татарстан	30.6	33.6
Всего		1038.1	1069.38

В частности, в 2002 г. от ООО «Ставролен» было получено 10.7 тыс. т продукта, от ОАО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» – 17.8 тыс. т. Однако в 2005 г. предприятия группы Лукойл отправили на «Саратоворгсинтез» только 5.6 тыс. т бензола, а основным поставщиком этого вида сырья стало ОАО «Сибур-Нефтехим» – 37.2 тыс. т.

ОАО «Уфаоргсинтез» весь выпущенный пропилен потребляет для собственного производства полипропилена и фенола. Кроме того, дополнительно закупает его на внутреннем рынке. Бензол поставляется ОАО

«Уфанефтехим» (95.8 тыс. т в 2005 г.). ОАО «Казаньоргсинтез» и ОАО «Омский каучук» при получении фенола также используют пропилен собственного производства.

«Омский каучук» практически в полном объеме получает бензол от ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» (55.4 тыс. т в 2005 г.), дополнительные поставки сырья в прошедшем году были от «Ангарского завода полимеров», «Северстали» и Казахстана (2.9 тыс. т).

Поставки бензола на «Казаньоргсинтез» в 2005 г. осуществляли ОАО «Северсталь» (11.9 тыс. т), ОАО «Сибур-

Нефтехим» (7.9 тыс. т), ООО «Киришинефтеоргсинтез» (5.4 тыс. т), ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (4.6 тыс. т) и другие, всего 44.4 тыс. т, в том числе 4.2

тыс. т по импорту. ООО «Самараоргсинтез» закупает пропилен у ОАО «Сибур-Нефтехим», у ОАО «Нижнекамскнефтехим» и у ОАО «Казаньоргсинтез».

Таблица 2. Основные направления поставок сырья в 2005 г.

Производители фенола	М, тыс. т	Сырье	Поставщики сырья
ОАО «Уфаоргсинтез», Башкортостан	135.0	бензол пропилен	ОАО «Уфанефтехим» собственное производство ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»
ОАО «Казаньоргсинтез», Татарстан	63.0	бензол пропилен	ОАО «Северсталь» ОАО «Сибур-Нефтехим» ООО «Киришинефтеоргсинтез» ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» ОАО «Сибнефть - Омский НПЗ» ОАО «ЗСМК» Казахстан Украина собственное производство
ОАО «Омский каучук», Омск	56.0	бензол пропилен	ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ» ОАО «Ангарский завод полимеров» ОАО «Северсталь» Казахстан собственное производство
ООО «Самараоргсинтез», Новокуйбышевск	45.0	бензол пропилен	ОАО «Магнитогорский МК» ОАО «Носта» ОАО «Нижнетагильский МК» ОАО «Сибнефть - Омский НПЗ» ОАО «Северсталь» ОАО «Челябинский МК» Казахстан Украина ОАО «Нижнекамскнефтехим» ОАО «Сибур-Нефтехим» ОАО «Казаньоргсинтез»
ООО «Саратоворгсинтез», Саратов	43.0	бензол пропилен	ОАО «Сибур-Нефтехим» ОАО «Лукойл-ПНОС» ООО «Ставролен» ООО «Ставролен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» ОАО «Сибур-Нефтехим»
КХП «Фенольный завод» Дзержинск, Донецкая обл., Украина	7.5	отходы коксохи- мии	российские металлургические предприятия
Суммарная мощность	349.5		

М – мощность по выпуску фенола.

Бензол «Самараоргсинтез» покупает у различных производителей. На предприятие в основном поставляется дешевый сырой каменноугольный бензол, т.к. оно имеет цех по ректификации сырого бензола мощностью 48 тыс. т в год. Так, в 2005 г. основными поставщиками были Магнитогорский МК (34.5 тыс. т), ОАО «Носта» (10.8 тыс. т) и ОАО «Нижнетагильский МК» (6 тыс. т). Всего же «Самараоргсинтез» получил 72.4 тыс. т бензола.

Основными поставщиками сырья для украинского предприятия ООО НПО

«Инкор и Ко» являются коксохимические заводы: «Запорожский КХЗ» и «Авдеевский КХЗ».

Суммарные мощности по выпуску фенола в СНГ составляют 349.5 тыс. т в год, из них 342 тыс. т сосредоточены в России. Данные о выпуске фенола в 1995–2005 гг. представлены в табл. 3 [2].

Внутренний спрос на фенол формируют производители фенолформальдегидных смол, дифенилолпропана, алкилфенола, капролактама. Суммарно эти отрасли потребляют 93.4% от общего объема производимого продукта.

Таблица 3. Выпуск фенола в 1995–2005 гг.

Предприятие	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Россия											
ОАО «Уфаоргсинтез»	56.2	55.8	57.6	70.8	70.1	70.5	61.6	56.5	65.4	66.6	71.7
ОАО «Омский каучук»	22.9	3.0	-	-	-	3.2	7.1	9.6	24.1	48.4	47.4
ООО «Самараоргсинтез»	21.6	5.0	10.0	12.1	-	6.7	24.7	32.5	35.8	47.7	43.7
ОАО «Казаньоргсинтез»	23.2	27.0	21.2	14.7	29.1	40.6	36.3	32.1	41.2	41.9	41.9
ООО «Саратоворгсинтез»	20.3	7.2	11.7	6.8	27.8	35.7	33.3	28.5	33.5	37.6	38.9
ОАО «Оргстекло»	28.7	2.0	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего по России	172.9	100.0	100.6	104.4	127.0	156.7	162.9	159.1	200.0	242.2	243.6
Украина											
КХП «Фенольный завод - Инкор и Ко»	1.5	1.4	1.4	1.4	1.1	1.9	1.3	2.0	2.4	3.4	3.5
Всего по СНГ	174.4	101.4	102.0	105.8	128.1	158.6	164.2	161.1	202.4	245.6	247.1

Статистические данные, характеризующие структуру потребления фенола на отечественном рынке в 2005 г. [2], представлены на диаграмме, рис. 1.

В последние годы произошли существенные изменения в структуре потребления фенола. Так, начиная с 2003 г. фенол начали использовать при производстве капролактама, при этом доля потребления фенола в этом сегменте с каждым годом увеличивается. Если в 2003 г. для выпуска капролактама было использовано только 0.9 тыс. т фенола

(0.6% от объема потребления), то в 2005 г. уже 37.2 тыс. т (20.4%).

Можно отметить увеличение потребления фенола при производстве алкилфенолов (в 2005 г. произошло сокращение потребления фенола в данной области из-за приостановки выпуска ортокрезола на ОАО «Уралхимпласт»).

В то же время, для выработки дифенилолпропана ежегодно потребляется 45 – 48 тыс. т фенола.

По оценке экспертов (рис. 2), значительный рост объемов выпуска

потребляющих фенол продуктов прогнозируется в 2007 г., когда вступит в строй производство бисфенола А на ОАО «Казаньоргсинтез». Чтобы удовлетворить спрос на фенол, данное предприятие в настоящее время проводит реконструкцию действующего производства фенола с доведением объема его реального производства до 65 тыс. т.

Кроме того, в Тюменской области в текущем году начинается строительство нового завода по выпуску смол общей мощностью 72.5 тыс. т продукции в год.

В целом, с общеэкономическим ростом в России существуют перспективы

увеличения потребления фенола внутри страны. С другой стороны, на производственную ситуацию в РФ существенное влияние оказывает мировой рынок, т.к. Россия экспортирует до 30% выпускаемого фенола. Запуск в 2006 г. фенольных производств в Японии и Бельгии обусловит увеличение предложения на внешнем рынке, что может привести к сокращению российского экспорта и переориентации потоков на внутренний рынок. Таким образом, ожидается, что в 2006 г. объем производства фенола останется на уровне предыдущего года, а потребление возрастет на 6–8%.

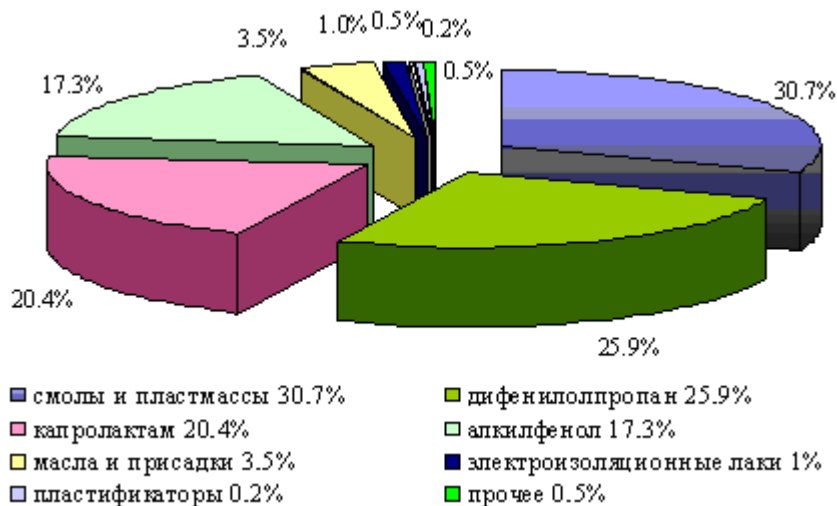


Рис. 1 Сфера потребления фенола.

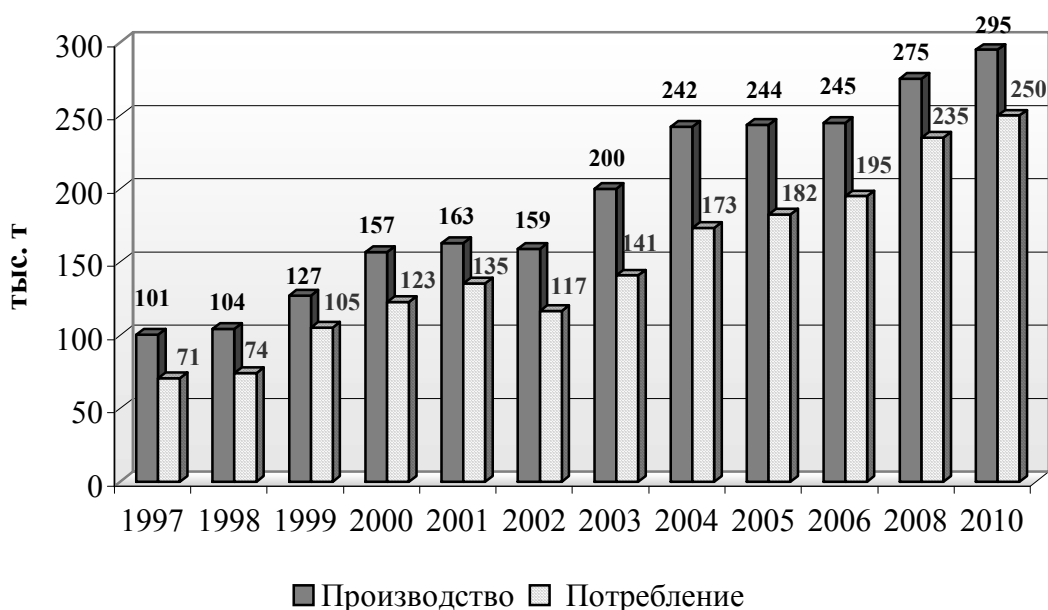


Рис. 2: Прогноз производства и потребления фенола в РФ до 2010 гг., тыс. т.

В 2007-2010 гг. выпуск фенола в России будет увеличиваться, в связи с ростом потребления при производстве бисфенола А, фенольных смол и капролактама.

География экспортных поставок довольно разнообразна. В основном, экспорт фенола ориентирован на страны дальнего зарубежья [2]. Из стран СНГ только Узбекистан достаточно регулярно закупает российский продукт. Небольшие

поставки фенола осуществляются также в Грузию, Азербайджан, Казахстан и Киргизию. Основными потребителями российского фенола являются финские компании. На их долю в 2005 г. приходилось 54.8% экспорта (табл. 4).

За последние 9 лет объем потребления фенола российскими предприятиями увеличился более чем в 2.5 раза - с 70.6 тыс. т в 1997 г. до 182.4 тыс. т в 2005 г, табл. 5 [2].

Таблица 4. Российский экспорт фенола в 1999–2005 гг., тыс. т

Страна	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Финляндия	14.2	19.6	21.8	31.9	34.7	48.2	34.0
Польша	0.5	0.3	-	6.1	13.1	8.6	15.0
Китай	-	-	-	0.5	4.4	5.8	6.9
Латвия	2.6	3.5	4.4	4.2	5.0	5.6	4.7
Узбекистан	0.9	0.3	0.8	0.6	1.5	1.2	0.8
Эстония	0.4	0.5	-	0.1	0.1	0.3	0.4
Турция	-	-	-	0.1	-	-	0.2
Румыния	3.4	7.3	0.9	-	-	-	-
Италия	-	-	-	-	0.5	-	-
Грузия	-	3.0	-	-	-	-	-
Прочие	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	-
Всего	22.1	34.7	28.0	43.6	59.4	69.6	62.0

Таблица 5. Объемы потребления фенола в России в 1997–2005 гг., тыс. т

Показатель	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Производство	100.6	104.4	127.0	156.7	162.9	159.1	200.0	242.2	243.6
Экспорт	30.2	30.3	22.1	34.7	28.0	43.6	59.4	69.6	62.0
Импорт	0.2	0.2	0.5	0.8	0.2	1.1	0.2	0.8	0.8
«Кажущееся» потребление*	70.6	74.3	105.4	122.8	135.2	116.6	140.8	173.4	182.4

* «Кажущееся» потребление определяется как сумма вырабатываемого в России и импортируемого фенола за вычетом экспорта данного продукта.

Однако в 2002 г. было отмечено сокращение емкости российского рынка фенола. Внутреннее потребление составило 116.6 тыс. т, что на 13.7% меньше, чем в предыдущем году. Снижение потребления данной продукции в РФ произошло в связи с сокращением производства фенолоформальдегидных смол и дифенилолпропана.

В последние три года расширение емкости внутреннего рынка связано с потреблением фенола для производства капролактама на ЗАО «Куйбышевазот»;

ранее при выпуске данного вида продукции в РФ использовался только бензол.

Спрос на фенол со стороны российских потребителей удовлетворяется за счет отечественных производителей практически в полной мере. Доля импорта в общем объеме потребления не превышает 0.9%.

Ценовая ситуация на российском рынке фенола определяется мировыми котировками на бензол, уровнем предложения на российском рынке и объемами экспортных поставок российских производителей. Динамика

средних по России цен на фенол отражена на рис. 3 [2].

Несмотря на колебания средней цены на фенол, наблюдается постепенный рост цен на данный продукт. В мае 2005 г. стоимость фенола в России достигла своего максимального за последние годы значения – 32,8 тыс. руб. за тонну без НДС, что было связано с повышением мировых котировок на бензол, а также усилением экспортной активности предприятий-производителей.

К концу 2005 г. по данным Федеральной службы государственной статистики среднероссийские цены составили 25,5 тыс. руб. за тонну. В январе 2006 г. на фоне достаточно низкой покупательской активности тенденция снижения цен на фенол сохранялась. В феврале–марте стоимость фенола стабилизировалась.

В настоящее время производители предлагают свою продукцию по 31,27 тыс. руб. за тонну с НДС (табл. 6) [2].

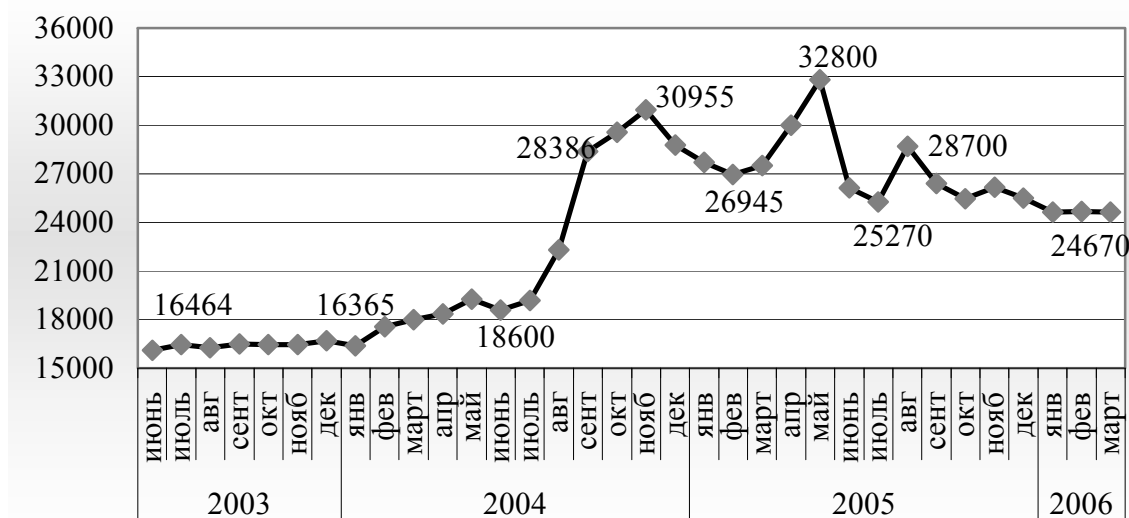


Рис. 3. Динамика средних по РФ цен на фенол в 2003–2006 гг., руб./т без НДС.

Таблица 6. Средние оптовые цены предприятий-производителей фенола в России в 2005–2006 гг., тыс. руб./т, с НДС

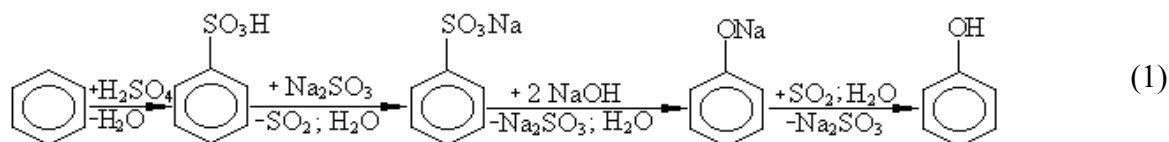
Год/месяц	2005										2006			
	март	апр	май	июнь	июль	авг	сент	окт	нояб	дек	январь	фев	март	апр
Омский каучук	35.40	38.94	40.12	35.0	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.27	31.27
Казань-оргсинтез	35.40	38.94	38.94	34.22	34.22	31.86	31.86	31.86	30.68	30.68	30.09	30.09	31.27	31.27
Саратов-оргсинтез	*	*	*	*	38.00	38.00	34.00	32.00	33.00	32.00	30.00	31.27	31.27	31.27

ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

История фенола насчитывает уже более 160 лет. Впервые он был выделен из каменноугольной смолы в 1834 г. Быстрый рост потребления фенола поставил вопрос об искусственных способах его получения. Вот некоторые из промышленных

процессов, которые в то или иное время использовались для получения фенола.

Сульфонатный процесс был первым фенольным процессом, реализованным в промышленном масштабе фирмой «BASF» в 1899 г. [3]. Этот метод основан на сульфировании бензола серной кислотой с последующим щелочным плавлением сульфокислоты, реакция 1.



Процесс протекает при температуре 160°C. На стадии щелочного плавления раствором NaOH температура достигает 285–315 °C [4].

Однако при сульфировании бензола происходит образование побочных продуктов, в частности, образование дифенилсульфона, дисульфокислоты бензола, оксидифенилов, дифенилового эфира и тиофенола. Также существенным недостатком процесса является высокая себестоимость сырья.

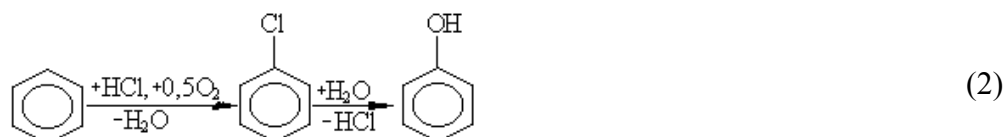
Несмотря на применение агрессивных реагентов и образование большого количества отходов сульфита натрия,

данный метод использовался в течение почти 80 лет. В США это производство было закрыто лишь в 1978 году.

Окислительное хлорирование бензола.

В 1924 г. фирмой «Dow Chemical» (США) был разработан процесс получения фенола, включающий реакцию хлорирования бензола и последующий гидролиз монохлорбензола.

Независимо аналогичная технология была разработана немецкой фирмой «I.G. Farbenindustrie Co». Впоследствии стадия получения монохлорбензола и стадия его гидролиза были усовершенствованы, и процесс получил название «процесс Рашига», реакция 2:



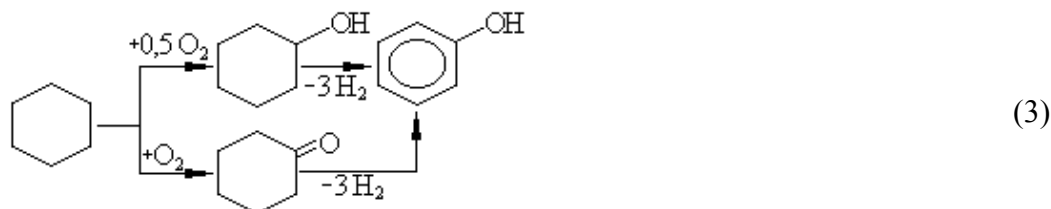
Стадию окислительного хлорирования бензола хлористым водородом, проводят при температуре 250–270°C в присутствии катализатора – оксида алюминия, активированного хлоридом меди.

Гидролиз хлорбензола протекает при температуре 400–500°C в присутствии катализатора – фосфата кальция.

Процесс характеризуется небольшим количеством побочных продуктов – полихлоридов бензола и высоким выходом фенола – 80–85% масс. Недостаток метода –

необходимость использования катализатора; высокая агрессивность среды, что вызывает необходимость применения специальных материалов для аппаратурно-технологического оформления процесса, высокая себестоимость конечного продукта.

Циклогексановый процесс, разработанный фирмой «Scientific Design Co», основан на окислении циклогексана в смесь циклогексанона и циклогексанола, которая далее дегидрируется с образованием фенола, реакция 3 [5]:



Выход по фенолу в данном случае получается около 86%, при селективности, близкой к 100%, и конверсии 86%.

В 1960-е годы фирма «Monsanto» в течение нескольких лет использовала этот метод на одном из своих заводов в Австралии, однако в дальнейшем перевела

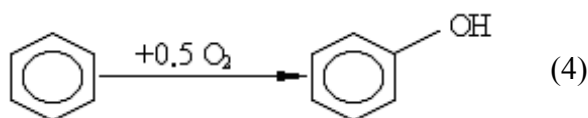
его на кумольный способ получения фенола.

Прямое окисление бензола

Исследования, ориентированные на поиск новых путей синтеза фенола, ведутся главным образом в следующих направлениях: окисление молекулярным

кислородом, окисление моноатомными донорами кислорода и сопряженное окисление.

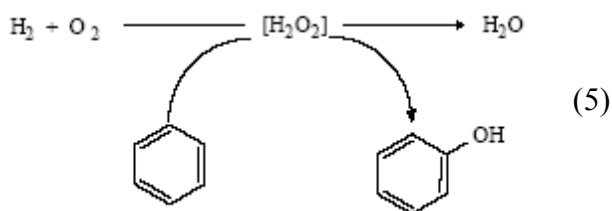
Окисление молекулярным кислородом. Прямое окисление бензола молекулярным кислородом представляется наиболее привлекательным методом получения фенола, реакция 4:



Однако это на первый взгляд самое простое и очевидное решение проблемы оказалось чрезвычайно трудной задачей. Работы по окислению бензола кислородом начались еще до того, как в 1865 г. Кекуле предложил структурную формулу бензольного кольца [6]. С тех пор многочисленные попытки найти эффективный путь для проведения этой реакции не прекращаются. Окисление бензола ведут как в жидкой, так и в газовой фазах, при низком и высоком давлениях, в отсутствие и в присутствии разнообразных катализаторов [7]. Процесс сопровождается образованием большого количества побочных продуктов. Вследствие этого фенол получается с приемлемым выходом только при низкой степени превращения бензола, что вызывает необходимость рециркуляции значительных количеств исходного сырья. Несмотря на отдельные успехи, результаты этих работ пока далеки от практического применения. Начиная с 1980-х годов, значительные усилия предпринимаются для проведения этой реакции в жидкой фазе с использованием в качестве катализаторов различных комплексов переходных металлов, среди которых наибольшую активность проявляют соединения Pd и Cu [8, 9]. Однако после нескольких оборотов реакция, как правило, прекращается вследствие дезактивации катализатора.

Сопряженное окисление. Пероксид водорода может непосредственно образовываться в реакционной системе и тут же расходоваться на окисление

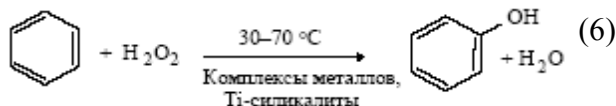
субстрата. Этот подход рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений не только для окисления ароматических соединений, но и многих других углеводородов, включая парафины [10–12]. Использование пероксида по мере его образования из H_2 и O_2 позволяет значительно увеличить селективность полезного использования H_2O_2 , реакция 5 [13]:



Механизм сопряжения заключается в том, что промежуточное вещество, образующееся при протекании первичной реакции, частично используется для осуществления вторичной реакции, которая сама по себе в этих условиях не происходит. В данном случае первичной реакцией является окисление водорода в H_2O через промежуточное образование H_2O_2 , а вторичной реакцией – окисление бензола в фенол. Работы в этом направлении интенсивно ведутся во многих лабораториях мира с использованием разнообразных катализаторов и приемов [13–15]. Наиболее эффективные катализаторы включают платину или другой благородный металл, который вместе с оксидом ванадия наносится на силикагель. На таком катализаторе в растворе уксусной кислоты бензол почти со 100%-ной селективностью окисляется в фенол. Однако селективность реакции по водороду все еще остается невысокой и составляет 10–15% (это значит, что на образование 1 моль фенола расходуется 7–8 моль водорода). Недостаток сопряженных реакций состоит в трудности подбора таких условий, которые были бы оптимальными как для образования сопрягающего промежуточного соединения в первичной реакции, так и для его эффективного использования во вторичной реакции.

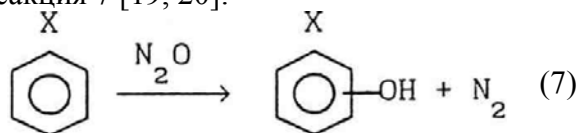
Окисление в присутствии моноатомных доноров кислорода. Более

успешные результаты дает применение в качестве окислителей так называемых моноатомных доноров кислорода в виде различных кислородсодержащих молекул. Среди таких молекул наибольшее внимание привлекает пероксид водорода, реакция 6:



Окисление с помощью H_2O_2 проводят в присутствии солей и комплексов переходных металлов, в том числе инкапсулированных в матрице цеолита [14, 16]. Показана возможность проведения этой реакции в условиях межфазного катализа [17]. Исследования в данной области приобрели особенно интенсивный характер после открытия цеолитов состава Ti-Si (TS-1) и их уникальных свойств в реакциях жидкофазного окисления с помощью пероксида водорода [18]. Но в любом случае реакция едва ли перспективна для практического использования из-за высокой стоимости H_2O_2 (по сравнению со стоимостью фенола).

В настоящее время существует действительно уникальная технология, разработанная научной группой Новосибирского института катализа им. Г.К. Борескова под руководством Г.И. Панова. Группа Г.И. Панова разработала каталитическую систему на основе железосодержащих цеолитов, реакция 7 [19, 20]:



На поверхности цеолитов закись азота расщепляется на элементы. Благодаря каталитическим свойствам железа, входящего в состав цеолитов, молекулярный кислород, высвободившийся из закиси азота, превращается в активный атомарный кислород. Таким образом, закись азота в присутствии цеолитов становится уникальным

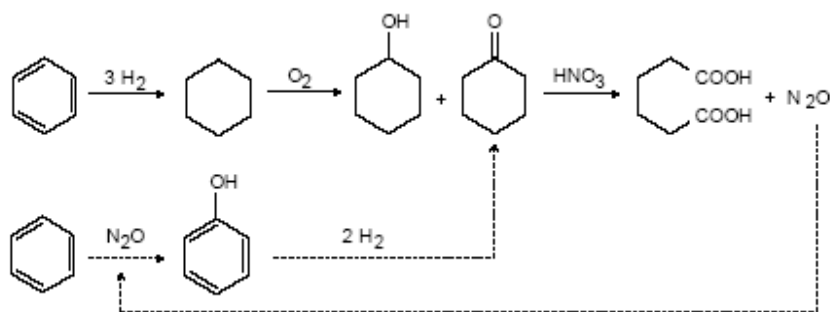
окислителем. Активный кислород успешно окисляет устойчивые к окислению метан и бензол в метиловый спирт и фенол соответственно. А они, в свою очередь, служат основой для производства множества полимеров, пластмасс и синтетических смол.

Разработка нового фенольного процесса, основанного на прямом окислении бензола закисью азота, ведется в рамках сотрудничества между Институтом катализа СО РАН и американской фирмой «Solutia», которая является новой химической компанией, отделившейся от фирмы «Monsanto» несколько лет назад. «Solutia» принадлежит к числу крупнейших в мире производителей адипиновой кислоты (полупродукта для синтеза нейлона 6,6), что в значительной мере и определило её первоначальный интерес к каталитической химии закиси азота.

Технологическая схема получения адипиновой кислоты включает следующие стадии: гидрирование бензола в циклогексан, окисление циклогексана кислородом воздуха в смесь циклогексанола и циклогексанона и, наконец, дальнейшее окисление этой смеси в адипиновую кислоту с помощью азотной кислоты, реакция 8.

Последняя стадия дает большое количество отходов закиси азота, которая образуется в мольном соотношении приблизительно 1:1 с адипиновой кислотой. В настоящее время закись азота уже не рассматривается как безобидный «веселящий газ». Она обладает сильным парниковым эффектом [21], который (в расчете на моль) в 160 раз превосходит эффект CO_2 , главного «парникового газа». Кроме того, имея большое время жизни, N_2O достигает верхних слоев атмосферы, где способствует разрушению озонового слоя Земли. Если учесть что человек ежегодно выбрасывает в атмосферу более 10 млн. тонн N_2O (из них около 10% связано с производством адипиновой кислоты), то можно понять, почему закись азота вызывает растущее беспокойство экологов и почему в ряде стран

принимаются законы, ограничивающие выбросы N_2O .



(8)

В этой ситуации фирма «Solutia» предложила идею использовать отходы закиси азота для окисления бензола в фенол и включить эту реакцию как ключевую стадию в модифицированную схему адипиновой кислоты. По этой схеме бензол сначала окисляется в фенол с помощью N_2O и затем идет на стадию гидрирования. Закись азота, образующаяся на последней стадии, возвращается в начало процесса, замыкая, таким образом, свой технологический цикл.

Производство функционирует в режиме непрерывной рециркуляции газовых и жидких потоков с выделением из продуктов чистого фенола. Процесс обладает высокой селективностью в расчете как на бензол, так и на закись азота. Селективность процесса составляет 95% при конверсии по бензолу 38.5%. Его производительность (400 г фенола с 1 кг катализатора в час) является высоким показателем для реакций селективного окисления. Кроме того, AlphOx-процесс обладает рядом других преимуществ по сравнению с кумольным методом, а именно: одностадийность, отсутствие взрывоопасных промежуточных веществ, высокая безопасность и экологичность процесса [22]. Таким образом, вместо траты средств на нейтрализацию закиси азота новый процесс использует её как ценное химическое сырье.

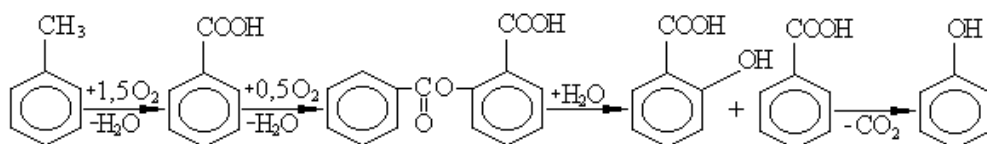
По результатам пилотных испытаний фирмой было принято решение о

строительстве крупного промышленного завода мощностью 140 тыс. тонн фенола в год. По оценкам специалистов, новый процесс будет выгодным и в случае специального производства закиси азота, которая может быть с высокой селективностью получена путем окисления аммиака молекулярным кислородом [23]. С этой целью между Институтом катализа и фирмой «Solutia» был заключен дополнительный договор на разработку крупномасштабного процесса получения закиси азота. Но договор не был выполнен, а завод не был построен.

К сожалению, недостаточно разработать принципиально новую, уникальную технологию, необходимо иметь возможности для ее внедрения.

В данном случае строительство не было осуществлено по чисто конъюнктурным экономическим соображениям. Внедрение новой технологии в масштабе страны повлекло бы за собой изменения на всем промышленном рынке США, но сам рынок как раз не был готов к этому. Но в любом случае, разработка данной технологии сильно помогла в финансовом плане в девяностые годы.

Окисление толуола. В 1961 г. фирмой «Dow Chemical of Canada» был реализован процесс через разложение бензойной кислоты, реакция 9 [24]. Это единственный способ синтеза фенола, основанный на использовании небензольного сырья.



(9)

Обе реакции протекают в жидкой фазе. Первая реакция – окисление толуола – использовалась в Германии уже в период Второй мировой войны для получения бензойной кислоты. Реакция протекает в довольно мягких условиях с высоким выходом. Вторая стадия является более трудной из-за дезактивации катализатора и низкой селективности по фенолу. В данном процессе удастся достичь выхода фенола около 82%, при конверсии толуола 19.5% [25].

Полагают, что проведение этой стадии в газовой фазе может сделать процесс более эффективным [26]. В настоящее время этот метод используется на практике, хотя его доля в мировом производстве фенола составляет лишь около 5%. Остальные 95% приходятся на кумольный процесс [27].

КУМОЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

Впервые этот способ был разработан в Советском Союзе. Химический путь процесса был открыт в 1942 г. группой химиков, в которую входили П.Г. Сергеев, Р.Ю. Удрис и Б.Д. Кружалов. В это время они были репрессированы и работали в специальной весьма хорошо оборудованной лаборатории, которая одновременно служила и местом заключения.

В 1949 г. в г. Дзержинске Горьковской области был введен в действие первый в мире кумольный завод. В 1951 г. в связи с успешным пуском завода большой группе советских ученых и инженеров была присвоена высшая награда страны, Сталинская премия.

В 1947 г. Сергееву, Удрису и Кружалову были выданы авторские свидетельства СССР [28]. Но их открытие не получило мировой известности. На Западе кумольный метод был разработан в конце 40-х годов и отчасти известен как процесс Хока [29], по имени немецкого

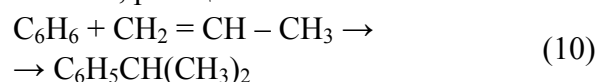
ученого, позднее независимо открывшего кумольный путь синтеза фенола. В промышленном масштабе этот метод стал впервые использоваться в США в начале 50-х годов [30]. С этого времени на многие десятилетия кумольный процесс становится образцом химических технологий во всем мире.

Новый химический путь совместного синтеза фенола и ацетона оказался значительно более технологичным и экономичным. Он базируется на доступном нефтехимическом сырье (бензоле и пропилене), характеризуется высокой селективностью каждой стадии, мягкими условиями проведения (100–120°C) и относительно небольшим количеством отходов по сравнению с рассмотренным выше путем синтеза. При первой промышленной реализации выход фенола составил 92%.

Процесс состоит из трех основных стадий

1. Получение изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом

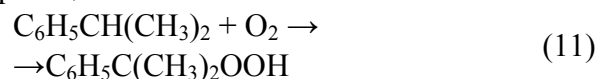
В качестве сырья для окисления используют изопропилбензол, полученный алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлорида аммония, реакция 10:



Процесс проводят при температуре 80–100°C и давлении 6 атм. При алкилировании бензола пропиленом следует следить за чистотой возвратного бензола, своевременно обеспечивая отгонку нежелательных примесей, таких как сероуглерод, тиофен, этилены и бутилены.

Изопропилбензол, полученный в присутствии этого катализатора, не содержит непредельных углеводородов.

2. Окисление изопропилбензола кислородом воздуха с получением гидропероксида изопропилбензола, реакция 11:



Окисление изопропилбензола является промежуточной стадией при получении фенола и ацетона. В настоящее время известны несколько принципиально разных способов окисления [31].

Окисление изопропилбензола водной эмульсией

Предназначенный для окисления кумол должен быть максимально очищен от тиофена и изопропилтиофена. Поэтому в промышленности употребляется только 99.9%-ный кумол.

Предварительно очищенный кумол окисляется до содержания гидропероксида кумола (КМГП) 25%. Непрореагировавший кумол отделяется и возвращается обратно в реакцию. Предварительно он подвергается гидрирующей рафинации с целью гидрирования образовавшегося α -метилстирола. Окисление проводят воздухом в резервуарах с мешалкой или в реакторных башнях высотой 8–10 м. К реакционной смеси добавляют небольшое количество щелочи, чтобы препятствовать разложению КМГП под действием кислот (например, муравьиной, бензойной), следы которых образуются во время окисления. Опасность взрыва в газовой камере на окислительной установке (пределы взрываемости смеси паров кумола с кислородом 1.5–43 об.% кумола) устраняется содержанием водяного пара в газовой фазе 10–20%. Количество воды в окислительном растворе в 2–3 раза превышает количество кумола. К водному раствору добавляют эмульгаторы, чтобы окисление протекало в эмульсии. Эти эмульгаторы резко ускоряют окисление и увеличивают выход. Особенно хорошо действуют анионоактивные эмульгаторы: стеарат натрия, рицинолеат натрия, каприлат натрия, бентонит, теопол, лаурилсульфат натрия и неионные эмульгаторы. Катионоактивные эмульгаторы, напротив, сначала тормозят окисление и ускоряют его только после

преодоления начальной стадии реакции (индукционного периода). Кумол можно окислить и без добавления специальных эмульгаторов, так как введенные щелочи (разбавленный едкий натр, сода, гидроокись кальция), окиси щелочных или щелочно-земельных металлов, а также щелочные соли слабых кислот сами оказывают эмульгирующее действие.

Величина pH раствора должна быть в пределах 8.5–10.5, так как при более высоких величинах выход КМГП уменьшается вследствие разложения, а в нейтральной или кислой области самоокисление идет слишком медленно. Большое значение для выхода имеет отношение кислотной фазы к углеводородной части. Скорость реакции повышается с увеличением степени разбавления кумола. С другой стороны, при этом уменьшается выход в единицу времени на единицу объема. Оптимальное соотношение составляет 3 : 1.

По окончании окисления реакционная смесь подается в отстойник и разделяется. Углеводородный слой или направляется непосредственно на кислое расщепление, или предварительно концентрируется в присутствии соды, пока содержание КМГП не достигнет 70–90%. Концентрирование можно проводить путем одно- или многоступенчатой ректификации под вакуумом или атмосферным давлением, в обычной колонне или выпариванием в тонком слое. Перегонка при отсутствии кислоты препятствует преждевременному расщеплению гидроперекиси.

Гомогенное окисление кумола

Гомогенное окисление кумола осуществляется при 100–130°C. Часто окисление проводят при различных температурах, например при 120°C (до 10% КМГП), при 117°C (до 15% КМГП), при 115°C (до 20% КМГП), при 110°C (до 27% КМГП) [31], давление при этом

составляет 4–6 кгс/см². Предлагается также работать при постоянной температуре и пониженном давлении кислорода. Быстрое окисление является достоинством этого метода.

Фотохимическое окисление кумола

Первые опыты по фотохимическому окислению были проведены Хоком. Скорость окисления увеличивается пропорционально интенсивности облучения в степени 1/2. Фотохимическое окисление происходит только в присутствии сенсibilизаторов, из которых наиболее эффективны антрахинон и некоторые его производные. Рекомендуются также TiO₂ и окиси других металлов. Исследования показывают, что выход обычно не увеличивается, повышается только скорость окисления.

Были проведены опыты по окислению кумола под действием γ -облучения. Во избежание разложения КМГП окисление нужно проводить при температуре ниже 70°C (энергия активации 6.7 ккал/моль).

Сухое окисление кумола

Метод разработан Bataaf Petroleum Maatschappij. Очищенный кислотой кумол окисляется кислородом в медных башнях при 120–130°C. Медь (в форме колец) при специальных условиях протравливается азотной кислотой. После этого медь действует как ускоритель окисления (уменьшение индукционного периода) и одновременно как стабилизатор образующегося КМГП. Охлаждения не требуется, т.к. тепловой эффект реакции составляет всего 100 ккал на 1 кг образовавшегося КМГП.

Подобный метод был опробован в лабораторном масштабе. Окисление проводилось в присутствии меди, активированной дымящейся HNO₃ или O₂ при 200–300°C (спирали, опилки, медь Ренея), а также окисей и солей меди.

Метод имеет ряд преимуществ перед предыдущим: отсутствие дорогого

катализатора, непрерывность процесса окисления и простота аппаратного оформления.

Однако метод не лишен ряда недостатков, среди которых главным является образование побочных продуктов: диметилфенилкарбинола, ацетофенона и других. Это ведет к увеличению расхода изопрропилбензола и повышению себестоимости целевого продукта.

Окисление в отсутствие катализаторов

Известны способы непрерывного окисления кумола в КМГП в отсутствие катализаторов, инициаторов. В этих методах смесь исходного и рециркуляционного потоков кумола очищается от примесей, тормозящих процесс окисления, путем последовательной промывки водным раствором гидроксида натрия и водой (селективность 91–92%) [32]. Недостатками этого способа являются низкая скорость окисления сырья (не превышает 2 масс.%), что требует увеличения реакционного объема системы для обеспечения необходимой производительности установки, а это, как следствие, приводит к ее значительному удорожанию.

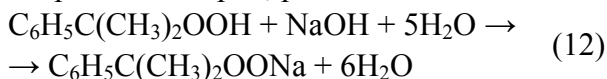
На основе вышеописанного метода существует способ, разработанный группой ученых под руководством В.М. Закошанского [33]. Сущность метода заключается в том, что щелочная промывка исходного сырья и рециркуляционных потоков осуществляется различными щелочными агентами, при варьировании условий протекания окисления на разных ступенях. Данным способом удалось достичь скорости накопления КМГП 2.5–4.5% в час при селективности 94–95% и конверсии кумола 21–22%.

3. Выделение гидропероксида изопрропилбензола из реакционной массы

Технический гидропероксид изо-

пропилбензола из реакционной массы извлекают двумя методами.

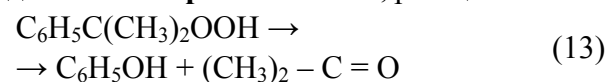
Химический метод выделения основан на способности гидропероксида изопропилбензола образовывать твердую натриевую соль при обработке раствором гидроксида натрия, реакция 12:



Метод щелочной экстракции дает возможность выделять высококонцентрированный продукт с содержанием основного вещества 97–98 масс.%, который после разложения образует смесь, состоящую почти исключительно из фенола и ацетона. Ректификация такой смеси проходит без затруднений. К недостаткам метода относится громоздкость оборудования и дополнительный расход щелочи.

Физический метод выделения основан на различной летучести компонентов реакционной массы и сводится к концентрированию гидропероксида путем перегонки. Реакционную массу после окисления подвергают двухступенчатой ректификации в вакууме для отгонки непрореагировавшего изопропилбензола и воды. Гидропероксид является труднолетучим компонентом реакционной массы и остается в кубовой части. Метод, в отличие от предыдущего, прост в аппаратном оформлении и не требует дополнительных затрат. Технико-экономическое сравнение методов выделения гидропероксида изопропилбензола показало, что физический метод более предпочтителен.

4. Разложение гидропероксида изопропилбензола на фенол и ацетон под действием серной кислоты, реакция 13:



Процесс разложения гидропероксида изопропилбензола проводят при температуре 50–60°C и концентрации

серной кислоты 0.08–1 масс.% от массы гидропероксида.

При разложении гидропероксида изопропилбензола образуются также и побочные продукты: диметилфенилкарбинол (наиболее реакционноспособный побочный продукт), ацетофенон, муравьиная кислота и другие.

При разложении технического КМП из-за присутствия в нем такого реакционноспособного продукта как диметилфенилкарбинол (ДМФК), протекают химические реакции, приводящие к потере целевых продуктов и образованию трудно утилизируемых отходов, так называемой «фенольной смолы».

Важным критерием селективности процесса является выход ценного побочного продукта альфа-метилстирола (АМС), который гидрируется в кумол, либо выделяется в виде целевого товарного продукта. Подходы к увеличению значения выхода в основном основываются на изменении соотношения фенол – ацетон – вода – кумол – серная кислота.

Существует технология [34], в которой используется избыток ацетона (мольное соотношение ацетон–фенол до 5:1), выход АМС не превышает 55%. В другом процессе [35], где в качестве реакционной среды используется эквимольная смесь фенол–ацетон, содержащая до 20% кумола, выход АМС до 60%. В реакционной среде, содержащей избыток ацетона (20 масс.%) и практически не содержащей кумол (1–2 масс.%), выход АМС составляет около 70%. В случае изменения состава реакционной среды (до 20 масс.% кумола при мольном соотношении ацетон–фенол до 1.5:1) в сочетании с применяемыми в процессе реакторами смешения и вытеснения [36] достигается выход АМС 80%. Исследования, проведенные в патенте [37] (выход АМС около 90%), показали, что

такие большие изменения выхода АМС в зависимости от состава среды обусловлены изменением свойств серной кислоты, используемой в качестве катализатора. Также влияние на величину активности катализатора оказывает вода.

Для оптимального протекания процесса необходимо иметь максимально

удовлетворяющие показатели, как на стадии окисления, так и на стадии разложения. Наличие низких показателей хотя бы на одной стадии сводит на нет высокие значения других. В связи с этим актуальной является задача разработки методов интенсификации процесса на каждой его стадии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ахарева, О. Состояние и перспективы развития мирового рынка кумола. 30 сентября 2004 – Режим доступа : <http://www.neft.tatcenter.ru>.
2. Обзор рынка фенола в СНГ // Федеральная служба государственной статистики РФ (ФСГС РФ). – апрель 2006.
3. Кружалов, Б.Д. Совместное получение фенола и ацетона / Б.Д. Кружалов, Б.И. Голованенко. – М.: Наука, 1963. – 200 с.
4. Харлампович, Ю.Р. Фенолы / Ю.Р. Харлампович, Ю.В. Чуркин. – М.: Наука, 1974. – 380 с.
5. Пат. 707905 СССР, МКИ³ С 07 С 37/60, С 39/08. Метод получения фенола / Р.И. Бельская, В.Ф. Новицкий, Е.А. Таборисская. – опубл. 1980.
6. Марек, Л.Ф. Каталитическое окисление органических соединений / Л.Ф. Марек, Д.А. Ган. – М.: ОНТИ, 1936. – 446с.
7. Голодец, Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. / Г.И. Голодец. – Киев : Наукова думка, – 1978. – 209с.
8. Sheldon, R.A. [Pretreatment of alkyl hydrocarbons with alkali metal hydroxide](#) / R.A. Sheldon // Curr. chem. – 1993. – Vol. 164. – P. 21.
9. New Developments in Selective Oxidation II / K. Sasaki [et al.] // Elsevier. – 1994. – P. 451.
10. Sheldon, R.A. Heterogeneously catalyzed selective oxidations in the liquid phase / R.A. Sheldon, J. Dakka // Catal. Today. – 1994. – Vol. 19. – P. 215-245.
11. Moro-oka, Y. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals / Y. Moro-oka, M. Akita // Catal. today. – 1998. – Vol. 41. – P. 327.
12. Kuznetsova, L.I. Relation between Structure and Catalytic Properties of Transition Metal complexes with heteropolyanion in oxidative reactions / L.I. Kuznetsova [et al.] // J. Molec. catal. – 1997. – Vol. 117 – P. 389-396.
13. Нагиев, Т.М. Химическое сопряжение / Т.М. Нагиев. – М.: Наука, 1989. – 216 с.
14. Панов, Г.И. Прогресс в области окислительного катализа: окисление фенола в бензол закисью азота / Г.И. Панов, А.С. Харитонов // Росс. Хим. журн. – 2000. – Т. XLIV, № 1. – С. 7-19.
15. Clerici, M. G. Mechanism of chemical coupling / M.G. Clerici, P. Ingallina // Catal. today. – 1998. – Vol. 41. – P. 351.
16. Kozlov, A. Vanadium(IV) complexes with picolinic acids in NaY zeolite cages. Synthesis, characterization and catalytic behavior / A. Kozlov, K. Asakura, Y. Iwasawa. // J. Chem. soc. – 1998. – Vol. 94. – P. 809-816.
17. Караханов, Э.А. Катализ / Э.А. Караханов, С.М. Волков, А.Г. Дедов. – М.: изд. МГУ, 1987. – 147 с.

18. Notary, B. Hydrogenation of carbon dioxide / B. Notary // Adv. catal. – 1996. – Vol. 41. – P. 253.
19. Пат. 2058286 РФ, МКИ⁶ С 07 С 37/60, С 39/08, В 01 J 29/10. Способ получения фенола и его производных / Г.И. Панов, А.С. Харитонов, Г.А. Шевелева. – опубл. 1996.
20. Пат. 2074164 РФ, МКИ⁶ С 07 С 37/60, В 01 J 29/10. Способ получения фенола и его производных / А.С. Харитонов [и др.]. – опубл. 1997.
21. Delmon B., [Editorial](#) // Appl. Catal: Environmental. – 1995 – V. 7, № 1. – P.3.
22. Uriarte, A.K. Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites / A.K. Uriarte, M.A. Rodkin, V.I. Sobolev // Catal. today. – 1998. – Vol. 41. – P. 365-385.
23. Пат. 2102135 РФ, МКИ⁶ В 01 J 23/80, J 23/34, С 01 В 21/26. Катализатор для получения закиси азота / В.В. Мокринский [и др.]. – опубл. 1998.
24. Brownstain, A.M. Dow Chemical of Canada / A.M. Brownstain // Chemtech. – 1994. – Vol. 58. – P. 12.
25. Назимок, В.Ф. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов / В.Ф. Назимок, В.И. Овчинников, В.М. Потехин. – М.: Наука, 1978. – 132 с.
26. Oxidation of alkylaromatic hydrocarbons over V₂O₅-Sb₂O₃/TiO₂ catalysts / J. Miki[et al.] // Bull. Chem. soc. Japn. – 1995. – Vol. 68. – P. 2429.
27. ChemExpo. Phenol. – March 29, 1999 – Режим доступа :<http://www.chemexpo.com/news>.
28. А.с. 7238 и 7240 СССР, МКИ С 07 С 37/60, 39/08. Кумольный способ получения фенола / П.Г. Сергеев, Р.Ю. Удрис, Б.Д. Кружалов (СССР). – опубл. 1947.
29. Толстиков, Г.А. Обзор методов получения фенола / Г.А. Толстиков // Панорама нефтехимии. – 1997. – № 4. – С. 76.
30. Kirk-Othmer. Phenol //Encyclopedia of chemical technology. //3rd Edition. – 1956. – Vol.17. – P. 373.
31. Андреас, Ф. Химия и технология пропилена / Ф. Андреас, К.Л. Греббе. – Л.: Химия, 1973. – 368с.
32. Пат. 3907901 США, МКИ² С 07С 409/10, С 409/00. Continuous process for preparing cumene hydroperoxide / R.Feder Raymond L, Fuhrmann R.US, , 1975.
33. Пат. 2146670 РФ, МКИ⁶ С 07 С 407/00, С 409/10. Способ получения гидропероксида кумола / В.М. Закошанский, А.К. Грязнов, И.И. Васильева. – опубл. 2000.
34. Пат. 2663735 США, МКИ С 07 С 409/10. Process for production of phenol and ketones by decomposition of hydroperoxides / Leo J. Filar, M.F. Taves. – опубл. 1953
35. Пат. 63168 Румыния, МКИ¹ С 07С 39/00, С 07С 49/08, С 39/00, С 49/00. Procédé de scission catalytique du hydroperoxyde du isopropylbenzene. – опубл. 1971.
36. Пат. 5530166 США, МКИ⁶ В01J029/70 . Method of technical cumene hydroperoxide acidic cleavage to phenol, acetone and alpha-methylstyrene / V.M. Zakoshnsky, A.K. Griaznov. – опубл. 1996.
37. Пат. 2141938 РФ, МКИ⁵ С 07 С 39/04, С 39/06. Безотходный экономичный способ получения фенола и ацетона / В.М. Закошанский, И.И. Васильева. – опубл. 1994.