

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 87 – 95

**CUMENE PRODUCTION TECHNOLOGY
OF POLYCONDENSATION MONOMERS (PHENOL AND ACETONE):
PROBLEMS, WAYS OF THEIR SOLUTION
AND PERSPECTIVES FOR KAZAKHSTAN**

K.R. Ramazanov

West Kazakhstan Agrarian Technical University named after Zhangir khan, Uralsk, Kazakhstan,
E-mail: kenzher51@mail.ru

Key words: petrochemistry, cumene technology, market, cumene, phenol, acetone, polymers, composites

Abstract. Modern technological level of cumene coproduction of polycondensation monomers (phenol and acetone), technological and environmental problems, ways of their solution and development of petrochemistry in Kazakhstan according to the similar perspective scenario, condition of cumene, phenol and acetone market, major polymers and polymeric composite materials on their basis were considered in this review.

УДК 661.7:547.52/.68

**КУМОЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ МОНОМЕРОВ (ФЕНОЛ И АЦЕТОН):
ПРОБЛЕМЫ, ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ КАЗАХСТАНА**

К. Р. Рамазанов

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Уральск, Казахстан

Ключевые слова: нефтехимия, кумольная технология, рынок, кумол, фенол, ацетон, полимеры, композиты.

Аннотация. В обзоре рассмотрены современный технический уровень кумольного совместного производства поликонденсационных мономеров (фенола и ацетона), технологические и экологические проблемы, пути их решения и развития нефтехимии в Казахстане по подобному перспективному сценарию, состояние рынка кумола, фенола и ацетона, важнейших полимеров и полимерных композиционных материалов на их основе.

Модернизацию существующих технологически отсталых, экологически опасных производств и индустриально-инновационное развитие Казахстана трудно представить без применения поликонденсационных и полимеризационных мономеров, на их основе полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ) или композитов [1-3], которые являются из самых многочисленных и разнообразных, наиболее важных и широко используемых видов современных материалов – до аэрокосмической техники. Именно в производстве мономеров, полимеров и их композитов автор видит высокий экспортный потенциал казахстанской нефтехимии.

В рыночных условиях наиболее конкурентоспособными являются нефтехимические комплексы с территориальной концентрации производств и единой инфраструктурой. На наш взгляд, весьма перспективным является организация в Казахстане кластера, где нефтехимическим сырьём является бензол, пропилен и имеется взаимосвязь-сочетание кумольного производства

поликонденсационных (фенол и ацетон) [4-11] и полимеризационных мономеров (акриловые мономеры и их производные) [12-15], что позволит производить широкий спектр востребованных на рынке прекурсоров, мономеров, полимеров и ПКМ с высокой добавленной стоимостью [16]: кумол, гидропероксид кумола (ГПК), фенол и ацетон, бисфенол А, оксид пропилена, полиолы и др., нитрил акриловой кислоты (НАК), из кумола α -метилстирол, ацетонциангидрин из синильной кислоты и ацетона – побочных продуктов производств НАК и фенола, (мет)акриловые мономеры – метилметакрилат, метилакрилат, алкил(мет)акрилаты и их (со)полимеры и композиты, полиметилметакрилат, волокна, пластики, полимерные присадки для нефти и нефтепродуктов, лакокрасочные материалы, из сернокислотных отходов удобрение – сульфат аммония и полимерный пластификатор бетонов [16] или серную кислоту [17,18] и др.

Статья посвящена анализу рынка поликонденсационных мономеров (фенол и ацетон) и их прекурсоров, на их основе полимеров и ПКМ, современного технического уровня кумольной технологии, технологических и экологических проблем и путей их решения, возможности развития нефтехимии в Казахстане по подобному перспективному сценарию.

Рынок и потребление

Фенол и ацетон, кумол и ГПК являются *прекурсорами* для получения важнейших поликонденсационных полимеров: *термопластичных* – поликарбонатов, полисульфонов, полиарилатов, полиамидов, полиуретанов и *терморепрочных* – эпоксидных, фенолформальдегидных, ацетонформальдегидных, фурфуролацетоновых и композитов на их основе (см. в [3]).

В мире производится фенола около 7 млн и ацетона 6,5 млн т/год [19,20], где из них получают совместно 96% фенола и 93% ацетона по кумольной технологии через кумол и ГПК [4-6] и во всех развитых странах относится к крупнотоннажным процессам нефтехимии.

Производство кумола стоит в ряду пяти крупнейших производств – этилена, пропилена, бензола, этилбензола, кумола и более 90% последнего используется в производстве фенола и ацетона, около 10% для синтеза α -метилстирола. Кстати, и в кумольном процессе [4-8,11] при дегидратации побочного продукта – диметилфенилкарбинола (ДМФК) получают товарный α -метилстирол (АМС). Последний является ценнейшим продуктом для крупнотоннажной химии полимеров – каучуков, латексов, определённых видов АБС-пластиков. Соплимер α -метилстирола и стирола является важным связующим в композитах военного назначения. ГПК используется для получения оксида пропилена по кумольной технологии [21], где продуктами являются также фенол, ацетон и α -метилстирол. Мировые мощности производства оксида пропилена оцениваются в более 10 млн т/год с увеличением мирового спроса на 4-5% ежегодно и является сырьём для получения полиолов – одного из важных компонентов полиуретанов и полиэфирных смол [3].

Самые крупные производители фенола и ацетона по кумольной технологии сосредоточены в Северной Америке, Азиатско-Тихоокеанском регионе и Западной Европе, где расположены соответственно 31, 30 и 27% мировых мощностей или 88% мирового выпуска фенола и ацетона [3,19] и крупнейшие фенольные установки с производительностью выше 300 тыс. т/год фенола. В России к крупнейшим производителям с суммарной мощностью около 250 тыс. т/год фенола по кумольной технологии относятся ОАО «Уфаоргсинтез», ОАО «Казаньоргсинтез», ООО «Самараоргсинтез и ОАО «Омский каучук». Мировой спрос на ацетон увеличивается в среднем на 4,2-5,3% в год и по прогнозам в 2016 г. спрос на него в России достигнет 164,5 тыс. т. Основными факторами развития мирового и российского рынка ацетона в ближайшие годы будут производства (мет)акриловых мономеров и бисфенола А, где ожидаются наиболее высокие темпы роста. Наиболее ёмкий рынок для ацетона - получение ацетонциангидрина, на основе которого в мире производится до 96% (мет)акриловых мономеров по доминирующей сернокислотной технологии [11-15], что будет предметом анализа следующей статьи. Остальная часть сегмента рынка ацетона приходится на производство ацетонформальдегидных, фурфуролацетоновых смол и др., в качестве растворителя. В мире [19] 44 % фенола идёт на получение бисфенола А и дифенилкарбоната для производства поликарбонатов, полисульфонов, полиарилатов, полиамидов и эпоксидных (диановых) смол; 30 % фенола расходуется на производство фенолформальдегидных смол; 12 % фенола через циклогексанол идёт для получения полиамидов (нейлон, капрон); остальные 14 % расходуются на производство крезолов, антиоксидантов и получения других полимеров.

Из фенола (2 моль) с ацетоном (1 моль) производят важнейший промежуточный химический продукт – бисфенол А или дифенилолпропан или диан для синтеза разнообразных полимеров. В

мире производится около 2,8-3 млн т/год бисфенола А, спрос на мировом рынке растёт в среднем на 5-6% в год и 25% мирового объёма выпуска приходится на США. Движущими силами спроса на бисфенол А является потребность на изделия из поликарбоната (компакт-диски, конструкционные материалы, автомобильные комплектующие) и эпоксидных смол (покрытия, адгезивы, связующие материалы) и др. полимеров. Потребность в этих продуктах ежегодно растёт. Крупнейшими производителями бисфенола А являются корпорации Bayer, Hexion Specialty Chemicals, Dow Chemical [3].

В мире производство полимеров и ПКМ составляет около 300 млн т, в т.ч. в Европе до 70 млн т и России до 5 млн т/год [1,2].

Поликарбонат $[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CO-]_n$ не имеет аналогов по механическим свойствам среди полимерных материалов, имеет высокую прочность на разрыв и изгиб, обладает идеальной звукоизоляцией, устойчивостью к УФ лучам и т.д. Чередование ароматических циклов с четвертичным углеродным атомом между ними, соединённых карбонатной группой, обуславливает необычную жёсткость макромолекул полимера в сочетании с эластичностью поликарбонатных цепей. Мировое производство поликарбонатов более 3,5 млн т с среднегодовым ростом 9%, в т.ч. Западной Европе 680 тыс. т. Основные игроки на рынке – фирмы Bayer (38,6%), Thai Polycarbonate (24,3%), Dow Chemical (12,9%), Mitsubishi (9,4%), Ge Plastics (1,8%), а главными потребляющими сегментами рынка [3]: строительство (28,6%), машиностроение (27,8%), оптика (18,5%), электротехника и электроника (16,6%). В России и СНГ единственным заводом, выпускающим поликарбонат по безфосгенной технологии японских фирм «Идемицу Козанко Корпорейшн» и «Асахи Касеи Корпорейшн» [3] является ОАО «Казаньоргсинтез» с проектной мощностью 65 тыс. т/год.

Среди огромного разнообразия эпоксидных смол до 90% от общего производства приходится на *диановые эпоксидные смолы* на основе диана (бисфенол А), получаемые взаимодействием его с эпихлоргидрином. Эпоксидные смолы представляют самое универсальное семейство смол, применяемых для производства важнейших композитов и конструкций. В мире выпускается до 2 млн т/год эпоксидных смол. Лидером среди производителей является компания Dow Chemical (США). Россия полностью утратила свои позиции на рынке этих материалов и крупные фирмы приобретают по импорту 25-30 тыс. т/год.

Полисульфоны получают из бисфенола А и представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи, повторяющиеся группы диоксида серы. Промышленное значение имеют ароматические полисульфоны – термопластичные теплостойкие полиарилены конструкционного и диэлектрического назначения [3]: полифениленсульфон $[-C_6H_4-SO_2-O-C_6H_4-C_6H_4-O-]_n$, полисульфон $[-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-]_n$, полиэфирсульфон $[-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-]_n$, сохраняющие работоспособность при длительной эксплуатации при температурах от -100 до +250°C. Они используются в машиностроении (10%), строительстве (15-16%), медицине (20%), электротехнике и электронике (15-16%), автомобилестроении (19-20%), др. отраслях (19-20%). Мировое производство полисульфонов составляет более 55 тыс. т/год.

Полиарилаты в промышленности получают из бисфенола А или его фенолята [3]: $[-(O)C-R-C(O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-]_n$, которые отличаются теплостойкостью (разложение около 300°C), хим- и морозостойкостью (до минус 100°C), физико-механическими и другими свойствами, не изменяющиеся в интервале температур от -60 до +200°C. Рынок полиарилатов закрыт.

Фенол является основным сырьём для получения *полиамида* – нейлона [3], который существует в виде 2-х изомерных полимерных форм: анид или найлон-66 (полигексаметиленадипинамид) $[-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]_n$ и капрон (найлон-6, поли-ε-капроамид) $[-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$. Композиты и волокна на их основе характеризуются высокой износостойкостью, прочностью, низким коэффициентом трения и т.д.

Термореактивные смолы – *фенолоформальдегидные*, *фурфуролацетоновые*, *ацетоноформальдегидные* используют в промышленности для получения полимербетонов высокой плотности, прочности и химстойкости, конструкций металлургической, химической промышленности и др. [3]. Фенолформальдегидные – термореактивные (резольные) и термопластичные (навалочные) смолы входят в состав различных композитов, к примеру, фенопластов, которые хорошо совмещаются с различными полимерами. *Фенопласты* – обширная группа ПКМ разнообразных свойств и назначений, например, волокниты – прессуемые армированные пластмассы, наполненные различными органическими волокнами, слоистые

пластики – гетинакс, текстолит, асботекстолит и т.д. Мировое производство фенопластов более 6 млн т/год.

История. Кумольная технология: проблемы, пути их решения и перспективы для Казахстана

Впервые кумольный способ был разработан в СССР и химический маршрут процесса был открыт в 1942 г. группой талантливых химиков, в которую входили Р.Ю. Удрис, М.С. Немцов, П.Г. Сергеев и Б.Д. Кружалов. В 1949 году в г. Дзержинск Горьковской области был введен в действие первый в мире кумольный завод. Драматическая история создания кумольного процесса в СССР описана в ряде работ [8]. К сожалению, их открытие не получило мировой известности. На Западе кумольный процесс был разработан в конце 40-х годов и известен как процесс Хока [5,6] – по имени немецкого учёного, позднее независимо открывшего кумольный путь синтеза фенола. В промышленном масштабе этот метод стал использоваться в США только в начале 50-х годов. В мире до сих пор кумольный метод [4] является образцом химических технологий, а кумольный процесс производства фенола и ацетона по праву занимает одно из первых мест среди оригинальных промышленных нефтехимических процессов.

Несмотря на разрабатываемые новые альтернативные технологии «безацетонового» способа получения фенола – прямым окислением бензола закисью азота или $AlPhOx$ – процесс [22], который не вышел за рамки пилотного варианта, кумольный метод [4] остаётся доминирующей технологией производства фенола в мире, химический маршрут которого включает основные три стадии: получение *кумола*, окисление кумола кислородом воздуха в *технический ГПК*, сернокислотное разложение ГПК на *фенол* и *ацетон*.

На первой стадий кумольного процесса получают собственно кумол алкилированием бензола пропиленом в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов [2,3]: с активностью в ряду протонных кислот $HF > H_2SO_4 > H_3PO_4$, апротонных (кислоты Льюиса) $AlBr_3 > AlCl_3 > FeCl_3 > BF_3 > TiCl_3 > ZnCl_2 > TiCl_4$, оксидов металлов и бора (B_2O_3), обработанные борной кислотой, BF_3 и фтором. Наиболее активными являются амфотерные оксиды Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др. модифицированные BF_3 , цеолиты, общей формулы $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot XSiO_2 \cdot YH_2O$, где M – металл и n – его валентность, катиониты – полимеры с группами $-SO_3H$, $-COOH$, $-PO_3H_2$ и др.

В мировом производстве кумола наибольшее распространение получили гомогенный каталитический комплекс на основе хлорида алюминия и гетерогенные цеолитсодержащие катализаторы. В ряде зарубежных стран, к примеру, в России, на всех фенольных заводах до сих пор каталитический комплекс на основе безводного хлорида алюминия [23] остаётся единственным катализатором получения кумола [4-6]. Действующая кумольная технология [23], в частности, и первая стадия синтеза кумола на основе хлорида алюминия по техническому уровню, инженерному оформлению и технологической схеме (подробно см. в [3]) претерпела незначительные изменения по сравнению с оригиналом [4-6].

Каталитический комплекс (*прямой*) или σ -комплекс Густавсона, обладающий высокой каталитической активностью представляет собой подвижный темного цвета гомогенный раствор безводного хлорида алюминия в смеси бензол-полиалкилбензола (ПАБ) с незначительным содержанием воды. Как *прямой*, так и рецикловый (*обратный*) каталитический комплекс весьма чувствителен к соединениям серы углеводородного сырья (бензол, пропилен) и качеству безводного хлорида алюминия, которые приводят к осмолению катализатора в промышленном алкилаторе и нестабильности производства кумола. В работах [9,10,15] нами решена важная производственная проблема обеспечения стабильности получения кумола и его качества, где исследованы распределение и кинетика накопления серосодержащих примесей в промышленных потоках, установлены основные факторы или причины осмоления *прямого* и циркулирующего *обратного* катализаторного комплекса, критерий качества или допустимого содержания серосодержащих примесей в углеводородном сырье, разработана технология приготовления *прямого* комплекса в зависимости от сорта или марки безводного хлорида алюминия, сформулированы научно обоснованные рекомендации и внедрены в производство. Производственный опыт показал, что при приготовлении *прямого* каталитического комплекса по указанной технологии, самым эффективным катализатором является безводный хлорид алюминия казахстанского производства (г. Павлодар), в отличие от зарубежных, к примеру, индийского или французского (различной степени дисперсности или размера гранул).

В действующей технологии производства кумола [23] промежуточные процессы – разложения и нейтрализации реакционной массы алкилирования (РМА) или алкилата характеризуются низкой

степенью очистки до 80% от примеси хлорида алюминия на узле разложения и 30-40% от примеси фенола на узле нейтрализации, что приводит к ряду технологических и экологических проблем. Например, к интенсивному образованию гидроксида алюминия и трудно утилизируемого отхода – «мульмы» (свежеосаждённый гидроксид алюминия с адсорбированной органикой) на узле нейтрализации, который увеличивает время фазового разделения алкилата и водно-щелочного раствора, даже в четырёх отстойниках большой кубатуры (40 м³) [23]. По мере накопления «мульмы» на узле сточных вод, которая нередко проскакивает со сточными водами на станцию биочистки, парализуя работу микроорганизмов активного. Поэтому требуется зачистка «мульмы» с последующим вывозом на шламонакопитель. Часто со стадии нейтрализации наблюдается «проскок» кислых примесей и примеси фенола на узел ректификации, вызывая коррозию оборудования или завышая выше нормы в товарном кумоле содержания примеси фенола (ингибитор окисления), способствующего повышенному образованию реакционноспособного ДМФК, который на 3-ей стадии разложения технического ГПК увеличивает выход основного отхода кумольного процесса – фенольной смолы (см. ниже). Эта проблема нами решена комплексно [9,10,15] путём интенсификации физико-химических процессов очистки алкилата от остаточного катализатора и примеси фенола при смешении промышленных потоков путём применения новой конструкции смесителя-турбулизатора, разработки адсорбционного процесса полного извлечения остаточного катализатора из алкилата и новой конфигурации технологий узлов разложения и нейтрализации.

К актуальным технологическим и экологическим проблемам кумольного производства фенола и ацетона [3-6,8,22,23] относятся локальная очистка сточных вод от органических примесей, а также повышение качества и разработка эффективных технологии переработки жидких и газообразных отходов или с рециклом в основной процесс или в различные виды продуктов.

Среди сточных вод кумольного процесса самым токсичным является щелочной сток стадии окисления кумола с содержанием 15,0-23,5 г/л ГПК, который обладает самым высоким индексом токсичности и мутагенности на микроорганизмы активного ила очистных сооружений [3] и не поддаётся биоочистке. При этом, попадая в водоёмы, ГПК отрицательно воздействует на все элементы биосферы - от микроорганизмов до человека. Известные физико-химические методы (каталитический, химический, радиационный и др.) локальной очистки разложением ГПК имеют ряд существенных недостатков [3], к примеру, при катализе - вымывание тяжёлого металла, а современный электронно-лучевой метод имеет высокие капитальные и эксплуатационные затраты. Нами разработана [9,10,15] эффективная, дешёвая и простая в аппаратурном оформлении технология локальной очистки стока от ГПК до продуктов, разрушаемые микроорганизмами активного ила, технологические параметры уточнены на созданной пилотной установке.

На второй стадии окисления кумола кислородом воздуха в ГПК [3-6,8,22,23] образуются газовые отходы или абгазы окисления с содержанием до 6000 мг/м³ кумола (при норме выброса от 250 до 400 мг/м³ в зависимости от требований местных органов надзора), а также других вредных примесей (фенол, альдегиды, органические кислоты и др.). Известные методы очистки газовых выбросов от органических примесей на коксохимических предприятиях не применимы для очистки абгазов окисления кумола [3], а применяемые на фенольных заводах промышленные процессы очистки абгазов окисления кумола [3,8,22] имеют серьёзные и принципиальные недостатки (регенерация адсорбента инертным газом или паром, многостадийность, сложность аппаратуры, высокая энерго- и материалоемкость и др.). Для комплексной очистки абгазов окисления (от кумола до 158 мг/м³, вредных примесей на уровне 100%) нами разработана эффективная и простая в аппаратурном оформлении промышленная технология [9,10,15] с использованием доступного абсорбента – ПАБ, работающая в непрерывном режиме рецикла (извлечение и возврат) извлечённого из абгазов кумола в действующее производство. Созданная промышленная технология и установка запатентована [24] и внедрена в производство с экологическим и экономическим эффектом.

Неликвидным отходом производства кумола на узле разложения является регламентированный по ТУ 5152-005-47773738-2002 с механическими и органическими примесями – водный раствор хлорида алюминия или алюмохлорид. В работах [9,10,15] нами научно и экспериментально обоснован, что алюмохлорид является дешёвым и ценным источником многофункциональных продуктов, в т.ч. добавок в ПКМ [25] и разработана технология [26] последовательной переработки в конкурентоспособные продукты с высокой добавленной

стоимостью – гексагидрат хлорида, полиоксихлорид (*флокулянт* [27]), гидроксид и оксид алюминия.

Несмотря на значительные усилия, приложенные для совершенствования сернокислотного разложения технического ГПК на фенол и ацетон (3 стадии кумольного процесса) [3], до сих пор образуется значительное количество трудно утилизируемого отхода – фенольной смолы. Её выход даже при самой высокоселективной технологии [8,22] составляет до 70-130 кг, не говоря уже о производствах [22,23], на которых не внедрены все современные достижения, где выход фенольной смолы достигает до 180-200 кг на тонну фенола. Такое количество отходов для современного производства является недопустимым как по экономическим, так и по экологическим соображениям. Трудность переработки фенольной смолы термическим крекингом (происходит коксование), при использовании в качестве котельного топлива, в технический углерод – наполнитель композитов и в другие высоколиквидные продукты промышленного назначения, связана с высоким содержанием в ней сульфата натрия, что ограничивает область её широкого использования в качестве сырья [28]. Известный промышленный способ обессоливания фенольной смолы до содержания иона натрия $3 \cdot 10^{-3}$ масс.% [29] имеет ряд недостатков (многоступенчатость и множество рециклов водного слоя, образование стойкой межфазной эмульсии и осложнение фазового разделения, энергоёмкость и длительность процесса при 40-50°C, сложность и громоздкость установки, низкая производительность и др.). Нами проблема решена разработкой эффективной технологии с применением специальной конструкции смесителя промышленных потоков и созданием простой в аппаратурном оформлении опытной установки регенерации (обессоливание) фенольной смолы до уровня содержания ионов натрия $\leq 6,0 \cdot 10^{-4}$ масс.% [30], что повысило качество и расширило области её рационального использования в качестве высококачественного котельного топлива и сырья для получения функциональных добавок в композиты [31].

Актуальной проблемой кумольного процесса является исследования по улучшению качества *основного продукта – фенола*, поскольку постоянно растут требования к его чистоте, определяющего в последующем физико-химические и эксплуатационные свойства продуктов, применяемых в электронике, фармацевтике и др. областях. Основными примесями сырья фенола являются АМС, оксид мезитила, 2-метилбензофуран (2-МБФ) и др., суммарное содержание которых в товарном феноле по ГОСТ 23519-93 не должно превышать 100 ppm. Жёсткие требования к качеству фенола, выделяемого из многокомпонентной смеси основных веществ и примесей, фазовые диаграммы которых характеризуются наличием многочисленных различного характера азеотропов, определяют сложную многоколонную схему ректификации [22,23,32]. И этого недостаточно, поэтому в промышленных условиях предусмотрена двухступенчатая очистка сырья фенола от органических примесей на гетерогенных катализаторах различной химической природы [3,8,22,23,32,33], к примеру, на катионите КУ-2-8чс [23], принципиальным недостатком которого является ограниченный срок использования из-за необратимого разрушения гранул катализатора. С другой стороны, увеличение температуры для повышения эффективности очистки сырья фенола от примесей на термостойких катализаторах (цеолиты, катиониты) приводит к образованию дополнительного количества 2-МБФ к его «фоновому» значению в сырье фенола [3,32]. Разделить фенол от 2-МБФ методом ректификации из-за близости их температур кипения - задача практически неразрешимая. В связи с этим нами на созданной опытной установке проведены исследования [9,10,15] по подбору новых эффективных по степени очистки фенола, механически прочных и термостойких гетерогенных катализаторах [33], установлены диапазоны изменения технологических параметров при эксплуатации в промышленных условиях для обеспечения стабильного качества и высокой степени чистоты выпускаемого фенола.

К проблемам принципиального характера современного кумольного процесса [1а, 27-32] относится использование низко селективного и коррозионно-активного гомогенного катализатора – каталитического комплекса хлорида алюминия на стадии получения кумола и серной кислоты на стадии разложения технического ГПК. Следствием являются образование множества побочных продуктов, трудно утилизируемых органических отходов и экологически опасных сточных вод, ухудшение и нестабильное качество целевых продуктов, необходимость организации многократных рециклов, их нагрева, охлаждения и транспортировки, громоздкость аппаратурного оформления. К тому же усиленная коррозия и большие капитальные затраты на ремонт оборудования, необходимость периодической пропарки оборудования от минеральных отложений, переработка сточных вод, высокий расходный коэффициент сырья на 1 тонну конечных

продуктов, затраты холода и тепла, воды и энергии. Так, прямые энергетические затраты в себестоимости целевых продуктов составляют более 30 %, хотя основные стадии кумольного процесса протекают с выделением большого количества тепла более – 900 кДж на кг бензола на стадии алкилирования и более 2000 кДж на кг ГПК на стадии разложения, которые не используются в процессе синтеза кумола, фенола и ацетона. Эти обстоятельства сдерживают и не позволяют существенно наращивать объёмы производства фенола и ацетона. Нами разработан на активных и высокоселективных твёрдых катализаторах *безотходный кумольный процесс* [9,11,15] – синтез кумола на цеолитах [34,35], а фенола и ацетона [36,37] на синтезированных гетерогенных гетерополикислотах и их цезий-замещённой соли [38-41] методом каталитической дистилляции [42-46], способного использовать экзотермический потенциал реакции алкилирования бензола и разложения ГПК, с минимальным количеством рециклов и простотой аппаратного оформления, позволяющие увеличить производительность действующих или вновь проектируемых реакторов.

В заключении отметим, что имеются все предпосылки для развития нефтехимии в Казахстане по подобному перспективному сценарию – организация кумольного совместного производства фенола и ацетона, поскольку необходимое нефтехимическое сырьё (**пропилен и бензол**) имеется в стране или планируется, к примеру, пуск установки бензола мощностью 133 тыс. т/год (г. Атырау). При этом **новое отечественное производство** поликонденсационных мономеров (фенол, ацетон) оказало бы мультипликативный эффект получения **новых перспективных материалов** – мономеров, полимеров и композитов, так необходимого сегодня и в будущем для развития других отраслей экономики Казахстана и организации новых предприятий малого, среднего и крупного бизнеса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сайт Состояние и перспективы разработки и производства синтетических полимеров [электронный ресурс]. – Режим доступа: http://minecon.bashkortostan.ru/netcat/files/File/chemistry/7_Mikitaev.pptx
- [2] Пономарев В.Т., Лихачёв Н.Н. Состояние и перспективы рынка конструкционных термопластов // Пластические массы. – 2000. – №6. – С. 4-8.
- [3] Рамазанов К.Р., Севостьянов В.П. Доминирующие технологии получения фенола и ацетона совместно, метакриловых на основе ацетона и алкил (мет)акриловых мономеров, полиалкил(мет)акрилатов, переработки отходов их производства: Энгельс. технол. ин-т (филиал) Сарат. гос. техн. ун-та имени Гагарина Ю.А. – Энгельс, 2014. – 230 с.: 10 ил. – Библиогр.: 630 назв. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 27.01.2014. – №3 6-В-2014.
- [4] Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона – М.: Наука, 1963. – 200 с.
- [5] Hock H., Lang S. Autoxidation of Hydrocarbons Peroxides of benzene derivatives // Ber. – 1944. - Vol.77, № 3. - P. 257-264.
- [6] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd Edition. See article «Phenol». – 1994, vol. 17. – P. 373. Brownstain A.M. CHEMTECH. ISBN 9780471238966. (in Eng).
- [7] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696 с.
- [8] Закопанский В.М. Кумольный процесс получения фенола-ацетона // Нефтехимия. – 2007. - Т. 47, № 4. - С. 301-313.
- [9] Ramazanov K.R. Increase of efficiency of cumol process of receiving phenol and acetone // European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference. Munich. – 2013. – Vol. II. – P. 775-786.
- [10] Рамазанов К.Р. Совершенствование кумольной технологии синтеза поликонденсационных мономеров // Химическая технология. – 2014. – №7. – С. 406-413.
- [11] Рамазанов К.Р. Безотходная кумольная технология синтеза поликонденсационных мономеров // Химическая технология. – 2014. – №10. – С. 595-602.
- [12] Марек О., Томка М. Акриловые полимеры: пер. с чешск.; под ред. Г.А. Носаева. – М. – Л.: Химия, 1966. – 318 с.
- [13] Пат. 2443675 RU, МПК C07C 67/58, 67/60, 67/48, 69/54; B01J 14/00. Способ нейтрализации кислотных примесей при производстве акрилатов и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010134188; заявл. 17.08.2010; опубл. 27.02.2012.
- [14] Ramazanov K.R. Increase of efficiency of vitriolic process of receiving (met) of acrylic monomers and polymers on its basis // European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference. Munich. – 2013. – Vol. II. – P. 760-775.
- [15] Рамазанов К.Р. Научные и технологические основы получения метакриловых мономеров и полиалкилметакрилатов на базе кумольного производства фенола: дис. ... д-ра. техн. наук. – Саратов. – 2015. – 301 с.
- [16] Пат. 2441849 RU, МПК C02F 1/52, C02F 1/66, C02F 1/242 (2006.01). Способ переработки сернокислотных отходов акрилатных производств и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010131433; заявл. 26.07.2010; опубл. 10.02.2012.
- [17] Лаурсен И.К., Караванов А. Процесс Топсе ВСА для рекуперации серы и регенерации отработанной серной кислоты // Химическая техника. – 2003. – №12. – С. 22-26.
- [18] Рамазанов К.Р. Регенерация серной кислоты маточника акрилатных производств // Химическая технология. – 2011. – №7. – С. 400-404.
- [19] Сайт Фенол – Википедия [электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ru.wikipedia.org.

- [20] Сайт Производство ацетона: получение, применение, рынок по данным АКПР (Академия конъюнктуры промышленных рынков [электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4886).
- [21] Сайт 10 X OHT - Инновационный Татарстан [электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://oht.tatventure.ru/>
- [22] Закопанский В.М. Альтернативные технологии получения фенола // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). – 2008. – Т. LI, №4. – С. 53-71.
- [23] Постоянные технологические регламенты №37-03, №40-03 и №53-03 получения изопропилбензола, гидропероксида изопропилбензола, фенола и ацетона. – Саратов, 2006. – 252 с., 179 с. и 158 с.
- [24] Пат. 2300412 RU, МПК В 01 D 53/14, С 07С 15/085 (2006.01). Способ очистки абгазов окисления кумола / Рамазанов К.Р. (RU) [и др.] (RU). – №2005127311; заявл. 30.08.2005; опубл. 10.06.2007.
- [25] Рамазанов К.Р., Севастьянов В.П. Функциональные добавки в полимерные композиты. Технология переработки алломохлорида // Вестник СГТУ. – 2013. – №4 (73). – С. 62-66.
- [26] Пат. 2442748 RU, МПК С 01F 7/58 (2006.01). Способ получения полиоксихлоридов алюминия / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010131419; заявл. 26.07.2010; опубл. 20.02.2012.
- [27] Соренсон О. (Компания «Акзо Нобель», Нидерланды). Полиалломохлорид – современный флокулянт для водоочистки // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – №3. – С. 32-34.
- [28] Сангалов Ю.А. и др. Проблемы рационального использования фенольной смолы // Химическая промышленность. – 1997. – №4. – С. 219-304.
- [29] Пат. 2057110 РФ, МПК С07С 39/06, 37/80. Способ обессоливания фенольной смолы / ОАО «Уфаоргсинтез» (RU). – №93009969/04; заявл. 26.02.1993; опубл. 27.03.1996.
- [30] Пат. 2454393 RU, МПК С07С 39/06, 37/80 (2006.01). Способ обессоливания фенольной смолы и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2011108434; заявл. 05.03.2011; опубл. 27.06.2012.
- [31] Рамазанов К.Р., Севастьянов В.П. Функциональные добавки в полимерные композиты. Технология регенерации фенольной смолы // Вестник СГТУ. – 2013. – №4 (73). – С.66-72.
- [32] Messina G. et al. Side reactions and related by-products in the phenol-acetone process // Chim. Ind. - 1983. - Vol. 65, №1. - P.10-17.
- [33] Ионообменные смолы РОМ ЭНД ХААС // Полимерные катализаторы и ионообменные смолы для процессов органического синтеза, разделения и очистки / Семинар в Подмоскowie, апрель 2005. – 120 с. (прайс-лист).
- [34] Рамазанов К.Р. Моделирование каталитического алкилятора получения прекурсора для синтеза различных полимеров // Вестник СГТУ. – 2013. – №2 (70). – Вып.№1. – С.91-98.
- [35] Пат. 115779 (Полезная модель) RU, МПК С07С 2/66, 15/085; В01J 8/04 (2006.01). Установка каталитической дистилляции кумола / Рамазанов К.Р. (RU). – №2011151580; заявл. 16.12.2011; опубл. 10.05.2012.
- [36] Рамазанов К.Р. Каталитическая дистилляция фенола, ацетона, α - метилстирола при твердофазном процессе разложения технического гидропероксида кумола // Сб. тез. Российского конгресса по катализу «Роскатализ»: в 2 т. – Москва – Новосибирск, 2011. – Т II. – С. 284.
- [37] Пат. 2442769 RU, МПК С07С 39/04, 49/08, 15/46, 37/08, 45/53, 1/24, 27/00; В01D 3/32. Способ получения фенола, ацетона, α - метилстирола и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010140197; заявл. 01.10.2010; опубл. 20.02.2012.
- [38] Misona M., Okuhara T. Solid superacid catalysts // CHEMTECH. – 1993. – November. – P. 23.
- [39] Selvin R. et al. Catalytic decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone // Applied Catalysis A: General 219. – 2001. – P. 125–129.
- [40] Makoto M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state // Chem. Commun. – 2001. – P. 1141- 1152.
- [41] Yadav G.D., Asthana N.S. Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone a novel cesium substituted heteropolyacid // Applied Catalysis A: General 244. – 2003. – P. 341 – 357.
- [42] CUMENE // Сайт компании Lummus Global [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.Lummus.cbi.com.
- [43] Pat. US 7524467, IPC B01J 8/04; C07C 2/00, 2/64. Process for the production of alkylbenzene; assign. Lummus Technology Inc. and Bloomfield NJ (US) Company; filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, 2009.
- [44] Pat. US 5866736, IPC C07C 266. Process for the production of alkyl benzene; assign. Catalytic Distillation Technologies Company; filed Oct. 14, 1997; publ. Feb. 2, 1999.
- [45] Pat. US 7074978, IPC C07C 2/66. Process for the production of alkylbenzene; assign. ABB Lummus Crest Inc. Company; filed Feb. 25, 2003; publ. Jul 11, 2006
- [46] Pat. US 7524467, IPC B01J 8/04; C07C 2/00, 2/64. Process for the production of alkylbenzene; assign. Lummus Technology Inc. and Bloomfield NJ (US) Company; filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, 2009.

REFERENCES

- [1] Website State and prospects of development and production of synthetic polymers [electronic resource]. – Access mode: http://minecon.bashkortostan.ru/netcat/files/File/chemistry/7_Mikitaev.pptx (in Russ).
- [2] Ponomarev V.T., Likhachyov N.N. *Plastics*. **2000**, 6, 4-8 (in Russ).
- [3] Ramazanov K.R., Sevostyanov V.P.: Engels. tech. institute (branch) of Gagarin Yu.A. Saratov State Tech. University – Engels. **2014**, 230: 10 il. – Bibliogr.: 630 nazv. – Rus. – *Dep. in VINITI 27.01.2014*. – №3 6-B-2014 (in Russ).
- [4] Kruzhalov B.D., Golovanenko B.I. Joint receiving phenol and acetone – M.: Science, **1963**, 200 (in Russ).
- [5] Hock H., Lang S. *Ber.* **1944**, **77**, 3, 257-264 (in Eng).
- [6] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd Edition. See article «Phenol». – **1994**, **17**, 373. Brownstain A.M. CHEMTECH. ISBN 9780471238966 (in Eng).
- [7] Plate N.A., Slivinsky E.V. Fundamentals of chemistry and technology of monomers: teach. aids – M.: Science: MAIK "Science / Interperiodika", **2002**, 696 (in Russ).
- [8] Zakoshansky V.M. *Petrochemistry*. **2007**, **47**, 4, 301-313 (in Russ).

- [9] Ramazanov K.R. *European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference*. Munich. **2013**, **II**, 775-786 ([in Russ](#)).
- [10] Ramazanov K.R. *Chemical technology*. **2014**, **7**, 406-413 ([in Russ](#)).
- [11] Ramazanov K.R. *Chemical technology*. **2014**, **10**, 595-602 ([in Russ](#)).
- [12] Marek O., Tomka M. *Acrylic polymers*: transl. from Czech; under the editorship of G.A. Nosayev. – M – L.: Chemistry, **1966**, 318 ([in Russ](#)).
- [13] Pat. 2443675 RU, No. 2010134188; appl. 08.17.2010; publ. 27.02.2012 ([in Russ](#)).
- [14] Ramazanov K.R. *European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference*. Munich. **2013**, **II**, 760-775 ([in Russ](#)).
- [15] Ramazanov K.R. Scientific and technological bases of methacrylic monomermonomers receiving and polyalkylmethacrylates on the basis of cumene production of phenol: thes. ... Dr. tech. sciences. – Saratov. **2015**, 301 p. ([in Russ](#)).
- [16] Pat. 2441849 RU, No. 2010131433; appl. 26. 07.2010; publ.10.02.2012 ([in Russ](#)).
- [17] Laursen I.K., Caravanov A. *Chemical equipment*. **2003**, **12**, 22-26 ([in Russ](#)).
- [18] Ramazanov K.R. *Chemical technology*. **2011**, **7**, 400-404 ([in Russ](#)).
- [19] Website Phenol – Wikipedia [electronic resource]. – Access mode: www.ru.wikipedia.org. ([in Russ](#))
- [20] Website Production of acetone: receiving, application, market by the data of Academy of industrial markets environment [electronic resource]. - Access mode: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4886 ([in Russ](#)).
- [21] Website 10 X OXT - Innovative Tatarstan [electronic resource]. - Access mode: <http://oht.tatventure.ru/> ([in Russ](#)).
- [22] Zakoshansky V.M. *Russian chemical journal (D.I. Mendeleev ZhRHO)*. **2008**, **LII**, 4, 53-71 ([in Russ](#)).
- [23] *Constant production schedules No. 37-03, No. 40-03 and No. 53-03 of izopropilbenzol, hydroperoxide of isopropylbenzene, phenol and acetone receiving*. – Saratov. **2006**, 252 p., 179 p. and 158 p. ([in Russ](#)).
- [24] Pat. 2300412 RU, No. 2005127311; appl. 8/30/2005; publ. 10.06.2007 ([in Russ](#)).
- [25] Ramazanov K.R., Sevastyanov V.P. *SGTU Bulletin*. **2013**, 4 (73), 62-66 ([in Russ](#)).
- [26] Pat. 2442748 RU, №2010131419; appl. 26.07.2010; publ. 20.02.2012. ([in Russ](#)).
- [27] Sorenson O. ("Akzo Nobel" company, Netherlands). *Water supply and sanitary equipment*. **2001**, 3, 32-34 ([in Russ](#)).
- [28] Sangalov Yu.A., etc. *Chemical industry*. **1997**, 4, 219-304 ([in Russ](#)).
- [29] Pat. 2057110 RF, №93009969/04; appl. 26.02.1993; publ. 27.03.1996 ([in Russ](#)).
- [30] Pat. 2454393 RU, №2011108434; appl. 05.03.2011; publ. 27.06.2012 ([in Russ](#)).
- [31] Ramazanov K.R., Sevastyanov V.P. *SGTU Bulletin*. **2013**, 4 (73), 66-72 ([in Russ](#)).
- [32] Messina G. et al. *Chim. Ind.* **1983**, **65**, 1, 10-17 ([in Eng](#)).
- [33] Ion-exchange pitches ROM END HAAS. *Seminar in Moscow area*, Ap., **2005**, 120 (price list) ([in Russ](#)).
- [34] Ramazanov K.R. *SGTU Bulletin*. **2013**, **2 (70)**, 1, 91-98 ([in Russ](#)).
- [35] Pat. 115779 (Useful model) RU, №2011151580; appl. 16.12.2011; publ. 10.005.2012 ([in Russ](#)).
- [36] Ramazanov K.R. *Coll. thes. of Russian congress on catalysis "Roskataliz"*: in 2 v. – Moscow – Novosibirsk. **2011**, **V II**, 284 ([in Russ](#)).
- [37] Pat. 2442769 RU, No. 2010140197; appl. 10/1/2010; publ. 20.02.2012 ([in Russ](#)).
- [38] Misona M., Okuhara T. *CHEMTECH*. **1993**, November, 23 ([in Eng](#)).
- [39] Selvin R. et al. *Applied Catalysis A: General* **219**. **2001**, 125–129 ([in Eng](#)).
- [40] Makoto M. *Chem. Commun.* **2001**, 1141- 1152 ([in Eng](#)).
- [41] Yadav G.D., Asthana N.S. *Applied Catalysis A: General* **244**. **2003**, 341 – 357 ([in Eng](#)).
- [42] CUMENE // Site of the company Lummus Global [electronic resource]. – Access mode: www.Lummus.cbi.com ([in Russ](#)).
- [43] Pat. US 7524467, filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, **2009** ([in Eng](#)).
- [44] Pat. US 5866736, filed Oct. 14, 1997; publ. Feb. 2, **1999** ([in Eng](#)).
- [45] Pat. US 7074978, publ. Jul 11, **2006** ([in Eng](#)).
- [46] Pat. US 7524467, filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, **2009** ([in Eng](#)).

**МОНОМЕРЛЕР (ФЕНОЛ ЖӘНЕ АЦЕТОН) ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯСЫ АРҚЫЛЫ
КУМОЛ ӨНДІРІСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ:
МӘСЕЛЕЛЕРІ МЕН ШЕШІМДЕРІ ЖӘНЕ ҚАЗАҚСТАН ҮШІН КЕЛЕСЕКТЕРІ**

К.Р. Рамазанов

Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті, Орал, Қазақстан

Түйін сөздер: мұнай химиясы, кумолды технология, нарық, кумол, фенол, ацетон, полимерлер, композиттер.

Аннотация. Шолуда қазіргі заманғы техникалық деңгейі кумолды поликонденсациялық мономерлердің (фенол мен ацетон) бірлескен өндірісі, технологиялық және экологиялық мәселелері, оларды шепу жолдары және Қазақстандағы мұнай химиясын осындай перспективалық сценарий бойынша дамыту, кумол, фенол және ацетон, маңызды полимерлер мен олардың негізіндегі полимерлі композициялық материалдар нарығының жай-күйі қарастырылады.

Поступила 02.07.2016 г.