



(19) **UA** (11) **59 375** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 37/60, 39/04**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99052577, 25.09.1997
(24) Дата начала действия патента: 15.09.2003
(30) Приоритет: 07.10.1996 US 60/027,553
(46) Дата публикации: 15.09.2003
(86) Заявка РСТ:
РСТ/US97/17284, 19970925

(72) Изобретатель:
Бюхлер Христофер Р., US,
Эбнер Джери Р., US,
Гросс Майкл Дж., US,
Макги Уильям Д., US,
Моррис Джейн Е., US,
Солл Эрик Д., US,
Юриарти Энтони К., US

(73) Патентовладелец:
СОЛЮШИА ИНК., US

(54) СПОСОБ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

(57) Реферат:

При получении фенола путем каталитического окисления бензола закисью азота для предотвращения чрезмерного экзотермического повышения температуры и поддержания смесей газов невоспламеняемыми на протяжении осуществления способа используют примеси инертного газа.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 9, 15.09.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **59 375** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 37/60, 39/04**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99052577, 25.09.1997

(24) Effective date for property rights: 15.09.2003

(30) Priority: 07.10.1996 US 60/027,553

(46) Publication date: 15.09.2003

(86) PCT application:
PCT/US97/17284, 19970925

(72) Inventor:

Buchler Christopher R., US,
Ebner Jerry R., US,
Gross Michael G., US,
Macguy William D., US,
Maurrice Jane A., US,
Soll Eric D., US,
Yuriarti Anthony K., US

(73) Proprietor:

SOLUTIA INC., US

(54) **A PROCESS for hydroxylation of benzene**

(57) Abstract:

Inert gas additive is utilized in the catalytic oxidation of benzene with nitrous oxide to produce phenol in order to prevent excessive exothermic temperature increases and to render gaseous mixtures throughout the process non-flammable.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 9, 15.09.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **59 375** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 37/60, 39/04**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99052577, 25.09.1997

(24) Дата набуття чинності: 15.09.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 07.10.1996 US 60/027,553

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.09.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/US97/17284, 19970925

(72) Винахідник(и):

Бюхлер Христофер Р. , US,
Ебнер Джері Р. , US,
Гросс Майкл Дж. , US,
Макгі Уільям Д. , US,
Морріс Джейн Е. , US,
Солл Ерік Д. , US,
Юріарті Ентоні К. , US

(73) Власник(и):

СОЛЮШІА ІНК., US

(54) СПОСІБ ГІДРОКСИЛЮВАННЯ БЕНЗОЛУ

(57) Реферат:

При одержанні фенолу шляхом каталітичного
окислення бензолу закисом азоту для запобігання
надмірному екзотермічному підвищенню

температури і підтримання сумішей газів на
протязі здійснення способу незаймистими
використовують домішки інертного газу.

Опис винаходу

Відомий спосіб отримання фенолу або похідних фенолу шляхом каталітичного часткового окиснення бензолу або похідних бензолу. Застосування різних каталізаторів, таких як п'ятиоксид ванадію на кремнеземі або цеолітах (наприклад, ZSM-5 та ZSM-11), при підвищених температурах описується, наприклад, авторами Iwamoto та ін. в журналі "Physical Chemistry" (American Chemistry Society), том 87, № 6 (1983), с. 903-905; Suzuki та ін. у "Chemistry Letters of the Chemistry Society of Japan", 1988, с. 953-956; у патентах США №№ 5001280, 5110995 та 5055623; описи цих публікацій приведено тут як посилання.

З успіхом використовуються для отримання фенолу в зв'язку з комерційною важливістю цієї сполуки.

До цього часу практичному комерційному використанню таких способів заважали низька продуктивність, проблеми контролювання зростання температури високоекзотермічної реакції та кінцеве утворення небажаних побічних продуктів, а також займистість сумішей закису азоту та бензолу.

За останній час способи такого типу були значно удосконалені завдяки відкриттю, що використання молярного дефіциту закису азоту (у протилежність до надлишку або принаймні стехіометричних концентрацій, що використовувались раніше) підвищує селективність до заданих продуктів, обумовлює більш високий ступінь конверсії закису азоту та більш високу ефективність каталізатора, а також дозволяє застосовувати менші підвищення температури, що дає екзотермічна реакція, та працювати з невибуховими сумішами. Це відкриття детально описується у патентній заявці США № 08/419371, поданій 10 квітня 1995 р., яка одночасно розглядається і опис якої приведено тут як посилання.

Однак використання великих надлишків бензолу, що перевищують концентрацію, необхідну для оптимізації селективності реакції, потребує розділення та рециркулювання великих концентрацій бензолу. Навіть якщо вміст бензолу є достатньо високим, щоб забезпечити незаймисті суміші в реакторі, після розділення бензолу для рециркулювання в наступних реакціях можуть залишатись займисті або вибухові суміші бензолу та закису азоту в пристроях, що знаходяться на нижчому рівні, якщо під час реакції витрата закису азоту є меншою ніж 100%. Більш того, бензол є займистою, токсичною хімічною речовиною і зберігання його надлишків та оперування ними, необхідне під час реакції, підвищує можливість потенційного витоку.

Ось чому спеціалісти у цій галузі визнають, що методи обмеження надлишку бензолу до концентрацій, обумовлених міркуваннями продуктивності, одночасно з досягненням можливості контролювання температури займання та/або адіабатичного підвищення температури стали б необхідним кроком уперед у цій галузі.

Суть винаходу

Даний винахід пропонує суміші для використання в способах отримання фенолу та його похідних та в способах, в яких використовуються суміші описаного типу. Ці суміші характеризуються співвідношенням закису азоту та бензолу, яке становить менш, ніж 0,5, і наявністю інертного газу, що робить ці суміші незаймистими. Використання обумовлених пропорцій закису азоту, бензолу та інертного газу дозволяє здійснювати реакцію адіабатичне без надмірного підвищення температури.

Даний винахід стане більш зрозумілим з опису варіантів, яким віддається перевага.

Опис варіантів, яким віддається перевага.

Даний винахід пропонує суміші для використання у способах і самі способи каталітичного часткового окиснення бензолу або заміщеного бензолу в результаті реакції з закисом азоту в присутності каталізатора для утворення фенолу або заміщеного фенолу. Згадані суміші і спосіб будуть описані з посиланням на реакцію бензолу для утворення фенолу. Стане зрозумілим те, що використання заміщених бензолів замість бензолу призведе в результаті до отримання відповідних заміщених фенолів.

Згідно зі способом, запропонованим даним винаходом, суміш бензолу та закису азоту вводять у контакт з каталізатором у реакторі в умовах, за яких відбувається окиснення бензолу до перетворення у фенол. Молярне відношення закису азоту до бензолу у суміші становить менш, ніж 0,5. Краще, щоб відношення закису азоту до бензолу було значно меншим, щоб забезпечити принаймні 50 молярних відсотків, найкраще – 75-85 відсотків, досяжної селективності реакції перетворення бензолу у фенол. Під терміном "досяжна селективність" мається на увазі максимальна селективність бензолу до фенолу, яку можна отримати для заданих умов реакції та каталізатора шляхом зменшення молярного відношення закису азоту до бензолу. Помічено, що селективність, яка наближається до 100%, можна отримати, але, як правило, за рахунок зниження продуктивності. При застосуванні каталізаторів, яким віддається перевага, при нормальних температурах реакції до досяжної селективності зазвичай наближаються або досягають її при відношенні закису азоту до бензолу рівному приблизно 0,1. Нижче від реактора бензол, що не прореагував, відокремлюється від продукту шляхом традиційної сепарації і рециркулюється до реактора.

Головною необхідною умовою даного винаходу є така, щоб інертний газ (тобто газ, який не буде несприятливо діяти або небажано брати участь у реакції, або негативно впливати на каталізатор) був присутній впродовж здійснення способу у концентрації, достатній, щоб зробити незаймистими різні суміші бензол/закис азоту, які зустрічаються на протязі здійснення способу. (Займистість/незаймистість визначається згідно зі стандартом ASTM (American Standard Test Method) E918). Для більшості каталізаторів та реакційних умов азот, двооксид вуглецю, гелій, аргон або їх суміші підходять як інертний газ. Зрозуміло, що на різних етапах здійснення способу можуть вимагатися різні пропорції інертного газу, щоб відповідати згаданій головній вимозі. Наприклад, відношення закису азоту до бензолу в реакторі може бути досить низьким, щоб не викликати займання навіть при відсутності будь-якого інертного газу. Однак після видобування бензолу для рециркулю

можуть залишитися займисті парові суміші закису азоту та бензолу в пристрої для сепарації або в інших частинах реакційної системи. В такій ситуації треба впорскувати інертний газ до сепаратора або в сепаратор. Краще, з погляду спрощення контролю за здійсненням способу, якщо достатня концентрація інертного газу буде включена у суміш реакційної посудини, щоб бути впевненим в тому, що суміші, які містяться в очікуваних концентраціях закису азоту та бензолу, будуть незаймистими. Інертний газ буде залишатись домішаним до закису азоту на протязі сепарації бензолу та/або фенолу і таким чином буде спроможний здійснювати свою функцію запобігання займанню у будь-якій суміші, що містить закис азоту.

Максимальний захист від займистості можна забезпечити за допомогою суміші, яка має досить високе відношення інертного газу до закису азоту, щоб суміш стала незаймистою, незважаючи на вміст в ній бензолу. Це буде той випадок, коли молярне відношення закису азоту до інертного газу становить 0,25 або менше. Таку суміш можна безпечно зберігати у вигляді попередньо змішаної сировини, і її застосування не викличе проблем, що виникають в результаті несподівано низької конверсії закису азоту або інших варіантів реакції. Звичайно, суміші, яким віддається перевага, також обов'язково містять концентрації бензолу та закису азоту, оптимальні для селективності продукту фенолу. Використання надлишку інертного газу є, у практичних межах, прийнятним і забезпечує додатковий захист від просочування окисника (повітря) в реакційну систему.

Краще, якщо суміш закису азоту, бензолу та інертного газу, що використовується в реакторі, містить принаймні 0,3 мол.% закису азоту, але менше, ніж 5мол.%, найкраще ж – менше, ніж 3мол.%. Менші концентрації мають тенденцію обмежувати продуктивність, а більші концентрації ускладнюють можливість контролювати займистість та адіабатичне підвищення температури.

Підбираючи пропорції суміші в реакторі, адіабатичне підвищення температури, що виникає в результаті екзотермічної реакції, можна обмежити до 150°C або менше. Коли це зроблено, реакцію можна здійснювати адіабатичне, без використання дорогих засобів теплообміну, без надмірно зростаючого утворення небажаних побічних продуктів. Збільшення вмісту інертного газу або бензолу в суміші з метою контролювання температури також робить суміш менш займистою.

Із попереднього обговорення стає очевидним, що максимальні переваги даного винаходу будуть найбільш прийнятними для реакції, в якій, при відсутності інертного газу, можливе утворення займистих парових сумішей та/або можуть спостерігатися адіабатичні підвищення температури до більш, ніж 150°C. Однак навіть в інших реакційних системах інертний газ вбереже від порушень реакції, які в іншому випадку могли б призвести до утворення займистих сумішей або неприйнятних підвищень температури. Наприклад, у реакційній системі, в якій закис азоту з самого початку прореагував на 100%, інертний газ захистить від утворення займистої суміші у випадку спаду конверсії закису азоту внаслідок забруднення каталізатора або з іншої причини.

Пропорції закису азоту, бензолу та інертного газу, про які йшлося попередю, базуються на пропорціях тільки цих матеріалів в реакційній системі. Зрозуміло, що ця система також містить фенол та зазвичай малі концентрації різних побічних продуктів та/або субпродуктів. Також можуть допускатись малі вмісти різних забруднюючих домішок, таких як водяна пара, кисень, оксид вуглецю, оксид азоту, двооксид азоту та різні органічні речовини.

Реакцію, як правило, здійснюють при температурі 250-600°C. Більш високі температури можуть призвести до утворення небажано високих рівнів побічних продуктів, а нижчі температури можуть надмірно уповільнити швидкість реакції з більшістю каталізаторів. Однак будь-яка температура, яка забезпечить прийнятну швидкість реакції без надмірного утворення побічних продуктів, може бути застосована. Також може бути застосований будь-який каталізатор, здатний до часткового окиснення бензолу або заміщеного бензолу до перетворення у фенол або заміщений фенол. Наприклад, можна застосувати п'ятиоксид ванадію на кремнеземі або різних цеолітах. До каталізаторів, яким віддається перевага, відносяться підкислені ZSM-5 та ZSM-11, що містять каталітичне ефективні концентрації заліза. Далі, продуктивність реакції можна підвищити, застосовуючи цеоліт, який було гідротермічне оброблено, піддавши його дії водяної пари у повітрі при температурі 500-900°C протягом приблизно 2 годин. Така обробка описана у патентній заявці США № 08/419361, яка була подана 10 квітня 1995 р. і одночасно розглядається, при цьому опис цієї заявки приведено тут як посилання.

Взагалі, реакцію проводять, щоб максимально збільшити селективність бензолу до фенолу (грам-молекули фенолу, що утворюються на одну грам-молекулу бензолу, що прореагував); щоб максимально збільшити селективність закису азоту до фенолу (грам-молекули фенолу, що утворюються на одну грам-молекулу закису азоту, що прореагував); щоб максимально збільшити продуктивність (масу фенолу, що утворюється за одиницю часу, поділену на масу каталізатора); та щоб зменшити до мінімуму швидкість втрати активності каталізатора.

Головна реакція, реакція перетворення бензолу у фенол, супроводжується різними побічними реакціями, що включають: реакцію перетворення бензолу у кокс; реакцію перетворення бензолу у двооксид вуглецю та оксид вуглецю; та реакцію перетворення бензолу у різні частково окиснені ароматичні сполуки, наприклад діоксибензоли. Всі реакційні швидкості збільшуються при підвищенні температури, але швидкість побічних реакцій збільшується більше, ніж швидкість заданої реакції, в результаті якої утворюється головний продукт. Також, чим більша швидкість побічних реакцій, тим більша швидкість, з якою втрачається активність каталізатора. Селективність і продуктивність оптимізуються із зниженням температури та/або концентрації закису азоту.

В адіабатичному реакторі температуру можна зменшити, зменшуючи температуру живильних потоків, що подаються в реактор (реагенти та розчинники). Однак надмірне зменшення температури живильного потоку негативно вплине на продуктивність. Оптимальну температуру для даної реакційної системи можна визначити шляхом серійних випробувань, щоб забезпечити необхідний баланс між селективністю та продуктивністю. Адіабатичне підвищення температури можна зменшити шляхом зниження конверсії закису азоту (грам-молекули

закису азоту, що прореагував, на одну грам-молекулу закису азоту, що подавався до реактора); шляхом підвищення теплоємності живильного потоку; або шляхом зменшення концентрації закису азоту в живильному потоці. Концентрацію закису азоту можна зменшити для сприяння заданій реакції двома способами. Перший спосіб: просто зменшити молярну процентну концентрацію закису азоту в живильному потоці, беручи до уваги те, що цю концентрацію не можна зменшувати набагато, щоб не вплинути надмірно на продуктивність. Другий спосіб: зменшити швидкість течії живильного потоку (в результаті чого збільшується час контактування з каталізатором) настільки, щоб зменшити середню концентрацію закису азоту. І знову-таки, з цим теж не можна перебільшити, бо постраждає продуктивність.

Зрозуміло, що обговорені вище змінні величини, крім пропорцій живильних компонентів, не є незалежними. Наприклад, підвищення температури живильної суміші підвищує температуру на виході реактора, тому що воно збільшує швидкість реакції і конверсію закису азоту. Середня концентрація закису азоту в реакторі зменшується також внаслідок більш високої конверсії. Вихід закису азоту у фенол буде залежати від того, чи є більшою або меншою користь від зменшення концентрації закису азоту порівняно зі шкодою, яку завдає підвищення температури. Подібно до цього, продуктивність буде залежати від того, чи компенсується будь-яке зниження селективності підвищенням конверсії закису азоту.

Як вже зазначалось, бензол можна замінити, повністю або частково, заміщеними бензолами, такими як фенол, фторбензол, хлорбензол, толуол, етилбензол та подібні до них сполуки, які мають ароматичне кільце з атомом водню, здатним заміщуватись, на цьому кільці. Запропонований реакційний процес є також придатним для отримання поліолів, таких як гідрохінон, резорцин і катехін, в результаті окиснення фенолу. Якщо потрібен тільки фенол, подальше окиснення до утворення поліолів (ароматичних сполук, які мають більш ніж один замісник -ОН) можна зменшити до мінімуму, застосовуючи низьке при подаванні відношення закису азоту до бензолу, низьку температуру та максимально підвищуючи конверсію закису азоту.

Даний винахід далі ілюструється такими прикладами.

Приклади 1 – 18.

В цих прикладах газова суміш, яка містить частки бензолу, закису азоту та азот (показані у супроводжувачій таблиці), подається в адіабатичний реактор, який має фіксовану засипку каталізатора у вигляді цеоліту типу ZSM-5, який має молярне відношення кремнезему до глинозему 100 і містить 0,45мас.% закису заліза. Каталізатор такого типу можна виготовити способами, які описані авторами Jone та ін. в ж."Usp. Khimii", 1987, том 56, № 3, с. 393. Газ на виході реактора буде містити додатково до фенолу та компонентів живильного потоку, що не прореагували, малі (менш, ніж 0,3мас.%) концентрації двооксиду вуглецю та оксиду вуглецю, органічні домішки з високою точкою кипіння, воду та кисень. Вихідну газову суміш пропускають через конденсатор та сепаратор пари та рідини, які діють так, що температура на виході конденсатора становить 15°C, а тиск становить 1атм. Конденсована рідина, що містить більшу частину фенолу та бензолу, обробляється таким чином, щоб відокремити бензол, який рециркулюється до реактора.

Приклади 1 – 18																	
Пр. №	Потік № 1 Склад газу, що подається (мол. %)			Вихід фенолу з N ₂ O у реакторі (мол. %)	Епюра розподілення температур у реакторі (градуси С)			Потік № 2 Склад газу на виході реактора (мол. %) Для спрощення обчислювання побічні продукти, що утворились, не враховуються				Потік № 3 Склад газу на виході конденсатора (при 15°C та 1атм) на етапі конденсації з метою видобування бензолу та фенолу (мол. %)			Займистість газових потоків (F=займистий; UF=незаймистий)		
	N ₂ O	C ₆ H ₆	N ₂		На вх.	На вих.	Вище на	N ₂ O	C ₆ H ₆	N ₂	C ₆ H ₅ OH	N ₂ O	C ₆ H ₆	N ₂	#1	#2	#13
1	2	20	78	75	400	464	64	0.5	18.5	79.5	1.5	0.6	6.6	92.8	NF	NF	NF
2	4	20	76	75	400	525	125	1.0	17.0	79.0	3.0	1.2	6.1	92.7	NF	NF	NF
3	6	20	74	(75)	400	584	184	1.5	15.5	78.5	4.5	1.8	5.6	92.6	NF	NF	NF
4	8	20	72	(75)	400	640	240	2.0	14.0	78.0	6.0	2.4	5.3	92.4	NF	NF	NF
5	10	20	70	(75)	400	695	295	2.5	12.5	77.5	7.5	3.0	4.9	92.1	NF	NF	NF
6	5	50	45	75	400	492	92	1.3	46.2	48.7	3.8	2.3	6.7	91.0	NF	NF	NF
7	10	50	40	(75)	400	577	177	2.5	42.5	47.5	7.5	4.7	6.3	89.0	NF	NF	NF
8	15	50	35	(75)	400	656	256	3.8	38.7	46.2	11.3	7.0	5.9	87.1	NF	NF	NF
9	20	50	30	(75)	400	731	331	5.0	35.0	45.0	15.0	9.4	5.5	85.1	NF	NF	NF
10	25	50	25	(75)	400	804	404	6.3	31.3	43.7	18.7	11.8	5.2	83.0	NF	NF	NF
11	4	80	16	75	400	453	53	1.0	77.0	19.0	3.0	4.7	7.0	88.3	NF	NF	NF
12	8	80	12	75	400	503	103	2.0	74.0	18.0	6.0	9.3	6.7	84.0	NF	NF	NF
13	12	80	8	75	400	550	150	3.0	71.0	17.0	9.0	14.0	6.5	79.5	NF	NF	NF
14	16	80	4	(75)	400	596	196	4.0	68.0	16.0	12.0	18.7	6.3	75.0	NF	NF	NF
15	20	80	0	(75)	400	641	241	5.0	65.0	15.0	15.0	23.4	6.1	70.5	NF	NF	F
16	10	40	50	(75)	400	603	203	2.5	32.5	57.5	7.5	3.9	6.0	90.0	NF	NF	NF
17	8	80	12	25	400	435	35	6.0	78.0	14.0	2.0	27.9	7.1	65.0	NF	NF	F
18	4	40	56	25	400	429	29	3.0	39.0	57.0	1.0	4.7	7.1	88.2	NF	NF	NF

1. Суміш, що містить закис азоту, ароматичну сполуку, яка має принаймні один здатний заміщуватися атом водню на ароматичному кільці, та інертний газ, при цьому молярне відношення закису азоту до ароматичної сполуки становить менш ніж 0,5, а молярне відношення закису азоту до інертного газу є настільки низьким, що газова суміш закису азоту та інертного газу є нездатною утворювати займисту суміш із згаданою ароматичною сполукою.

2. Суміш за п. 1, яка відрізняється тим, що ароматичною сполукою є бензол.

3. Суміш за п. 1, яка відрізняється тим, що молярне відношення закису азоту до інертного газу не перевищує 0,25.

4. Суміш за п. 2, яка відрізняється тим, що закис азоту складає принаймні 0,3 мол.% суміші.

5. Суміш за п. 4, яка відрізняється тим, що закис азоту складає менш ніж 5 мол.% суміші.

6. Суміш за п. 4, яка відрізняється тим, що закис азоту складає менш ніж 3 мол.% суміші.

7. Спосіб гідроксилування ароматичних сполук, що мають принаймні один здатний заміщуватися атом водню, який полягає у приведенні в контакт з каталізатором газоподібної суміші закису азоту та ароматичної сполуки, в якій молярне відношення закису азоту до ароматичної сполуки становить менш ніж 0,5, і наступному відокремленні ароматичної сполуки, яка не прореагувала, з підтриманням концентрації інертного газу в суміші з закисом азоту та ароматичною сполукою достатньою, щоб суміші закису азоту, ароматичної сполуки та інертного газу були незаймистими на протязі здійснення способу.

8. Спосіб одержання фенолу, який полягає в приведенні в контакт з каталізатором газоподібної суміші закису азоту та бензолу, в якій молярне відношення закису азоту до бензолу становить менш ніж 0,5, в реакторі в умовах, за яких відбувається окислення бензолу до утворення фенолу, відокремленні бензолу, що не прореагував, у нижній частині реактора, та забезпеченні концентрації інертного газу в суміші із закисом азоту та бензолом достатньою, щоб суміші закису азоту, бензолу та інертного газу були незаймистими на протязі здійснення способу.

9. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що закис азоту складає принаймні 0,3 мол.% газоподібної суміші в реакторі.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що відношення бензолу до закису азоту є достатньо високим для забезпечення принаймні 50 мол.% досяжної селективності до фенолу.

11. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що закис азоту складає менш ніж 5 мол.% газоподібної суміші в реакторі.

12. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що закис азоту складає менш ніж 3 мол.% газоподібної суміші в реакторі.

13. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що пропорції закису азоту, бензолу та інертного газу вибрані такими, що адіабатичне підвищення температури в реакторі становить менш ніж 150°C.

14. Спосіб за п. 13, який відрізняється тим, що реактором керують для роботи в адіабатичному режимі.

15. Спосіб за п. 13, який відрізняється тим, що підвищення температури становить менш ніж 90°C.

16. Спосіб за п. 15, який відрізняється тим, що реактором керують для роботи в адіабатичному режимі.

17. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що молярне відношення закису азоту до інертного газу не перевищує 0,25.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 9, 15.09.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.