

ПРОГРЕСС В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БИСФЕНОЛА А

Postęp w zakresie technologii produkcji bisfenolu A

DOI: 10.15199/62.2015.5.XX

The process for manufg. (p-OHC₆H₄)₂CMe₂ by ion exchange resin-catalyzed condensation PhOH with Me₂CO under recycling the by-products of the reaction was improved to decrease the energy consumption. The improved technol. is transferred to Russia.

На основании опубликованных материалов представлено развитие польской технологии получения бисфенола А. Настоящая разработка это часть экспертизы являющегося основой инвестиционных решений, касающихся трансфера технологии производства БФА, а также модернизации промышленной установки масштабом в 70 тыс.т/г, в рамках контракта заключенного между фирмой Мехео и российским концерном URC.

Бисфенол А (БФА) принадлежит к группе важнейших полупродуктов современной химической переработки из-за многотоннажного масштаба производства, постепенно увеличивающейся области применения, а также возрастающего уровня продвижения инженерных технологии по производству БФА и требованию по качеству произведенных из него продуктов. Главное направление использования БФА это производство современных искусственных материалов, в том числе поликарбонатов (7% потребления) и эпоксидных смол (20% потребления), применяемых в строительстве и автомобильной промышленности, электронике и оптике, то есть в отраслях, в которых наблюдается динамический рост потребления полимерных материалах на основе БФА¹⁾.

БФА получается в реакции конденсации фенола и ацетона в присутствии кислотных катализаторов (рис.1)²⁾. В качестве катализаторов синтеза БФА применяются, в настоящее время, в основном ионообменные смолы. Их активация значительно увеличивает скорость и селективность реакции³⁻⁷⁾.

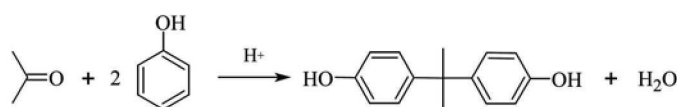


Рис.1 Синтез Бисфенола А

Мировой рынок БФА

Мировое производство БФА достигло уже в предыдущем десятилетии 4,5 млн. т/г. Подавляющее большинство продукции не попадает на рынок в виде полупродукта и перерабатывается в интегрированных процессах в поликарбонаты или эпоксидные смолы. В глобальном масштабе прогнозируется стабильный рост рыночного спроса на БФА высотой в 3-6%¹⁾, что означает необходимость постройки одной или двух инсталляций в год. Спрос на БФА в Польше это в настоящее время около 20 тыс. т/г. В связи с планируемым строительством нового завода по производству поликарбонатов, как ожидается, увеличится внутренний спрос на полупродукт до 100 тыс. т/ год.

Польская технология производства БФА

Польская технология производства БФА была разработанная в семидесятые годы XX века в Институте Тяжелого Органического Синтеза "Блаховня" (ICSO) в Кендзежине-Козле. Ее разработала команда исследователей во главе с доктором инженером Мацеєм Кедиком. Создано современную и передовую технологию, которая была успешно реализована в 1978г в Химическом Заводе "Блаховня" (ZChВ). Это была одна из первых трех в мире технологий, в которой использовались в качестве катализатора ионообменные смолы. В последующие годы эта технология была постепенно разрабатываемой



Д-р инженер МАЦЕЙ КЕДИК в 1971 году закончил Технологию и Химическую Инженерию Силезского Политехнического Высшего Учебного Заведения г. Гливице. С 1971 по 2004 г. работал начальником команды Бисфенола А и директором Института Тяжелого Органического Синтеза "Блаховня" в Кендзежине-Козле. В настоящее время управляет деятельностью Мехео по развитию и внедрения новой технологии Advance BPA. Специальность - органическая технология.

: *Автор для переписки: MEXEO Wiesław Hreczuch, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, тел. (77)487-38-10, факс . (77)487-38-11, e-mail: maciej.kiedik@mexeo.pl*



Магистр естественных наук инженер Фарид Ахметов в 2002 закончил Химическую Технологию Технического Университета в Казани. С 2004 по2011 работал главным инженером процесса в комплексе БФА (технология Indemitsu Kosan) в Open Joint Stock Company Kazanorgsintez. С 2011 по 2013 г. работал начальником инженерного отделения в Центре Процесса SIBUR. С 2013г. работает управляющим проекта модернизации установки БФА и кумола от имени United Petrochemical Company (Unipet) в Москве. Специальность - органическая технология.

и совершенствованной благодаря использованию многолетнего опыта по эксплуатации промышленной установки. Команду ключевых специалистов в этой области составили ученые и конструкторы из ICSO и технологи ZChB. В результате разработали процесс, который, благодаря качеству примененных решений, равнялся технологиям предлагаемым мировыми лидерами. Благодаря этому польская технология стала предметом восьми экспортных контрактов⁸⁻²⁶.

Со временем польская технология потеряла экономическую конкурентоспособность из-за высокого удельного электропотребления. Учитывая постоянно растущее значение энергетических показателей в общей оценке эффективности производственных процессов, оно существенным образом повлияло на уменьшение конкурентоспособности этого решения. В связи с этим в 2004 г. в ICSO начались основные работы над новой альтернативной технологией производства БФА²⁷⁻²⁹. Эта работа была основана на двух национальных и международных патентах²⁷⁻²⁹.

Независимо от этих действий в Институте Инженерии Полимерных Материалов и Красителей (IMPiB) в Туруне (в тесном сотрудничестве с производством по инновациям и реализациям MEXEO из Кендзежина-Козля) началась работа над усовершенствованием старой технологии ICSO³⁰⁻⁴¹. Эта модернизированная технология предлагается в настоящее время фирмой Mexeo и подлежит международной патентной защите^{36,41}. В 2014 году впервые был заключен контракт касающийся экспорта лицензии на технологию Mexeo, а также на поставку документации и технических услуг для производственной установки БФА масштабом в 70 тыс. т/год.

Целью статьи является указание преимущества новой технологии производства БФА. Сравнительный анализ двух новых польских процессов получения БФА был проведен на основе доступных материалов и данных, при чем конкурентный процесс ICSO был поддан анализу лишь на основе опубликованных патентных описаний^{27,29} содержащих подробное техническое описание технологии вместе с полными составами основных технологических потоков. Разработка это часть экспертиза являющегося основой инвестиционных решений российского концерна UPC (Unipres) купить лицензию на технологию производства БФА. Одной из области деятельности UPC в отрасли химии является производство БФА на заводе с производственной мощностью в ок. 60 тыс.т/г. В нем применяется устаревшая технология производства основана на однородном кислотным катализаторе (HCL). Основным недостатком этой технологии является невозможность получить продукт самой высокой чистоты а также высокие показатели потребления сырья и энергии в пересчете на единицу продукции. В результате экономическая эффективность производства является неудовлетворительной.

Концерн UPC в 2013 году предпринял усилия по выявлению возможности модернизации установки с использованием доступных современных технологий. В кругу интересов концерна нашлись кроме других две польские технологии получения БФА. Был проведен сравнительный анализ решений, использующий доступную информацию и литературу (патенты, публикации).

Технология Мехео

Ключевым узлом в технологии Мехео является узел синтеза БФА и перегруппировки побочных продуктов в направлении желаемого изомера (p,p'-БФА) Этот узел в значительной степени

определяет единичные показатели потребления сырья (селективность реакции) и энергии (Увеличение концентрации БФА в реакционной смеси) а также в значительной степени влияет на чистоту и цвет продукта. Введенные в узел синтеза инженерные и технологические изменения, а также применение катализатора содержащего химически связанный промотор (2,2-диметило-1,3-тиазолидин) привело к получению в реакции гораздо большего увеличения концентрации БФА (свыше 15%) что позволило снизить энергопотребление необходимое для выделения и очистки конечного продукта³⁶⁻⁴¹ Благодаря введенным улучшениям возникли условия для снижения единичных показателей потребления энергии на уровне 40%, что позволило нашему процессу сравниться с самыми продвинутыми в мире процессами конкуренции.

Нами были разработанные и проверенные в промышленных условиях очередные улучшения в узлах синтеза БФА, изомеризации и перегруппировки побочных продуктов, обезвоживания послекристаллизационных щелков и восстановления фенола из сточных вод, которые значительным образом влияют на улучшение показателей потребления сырья и энергии, а также на повышение эффективности процесса. Достигнутый уровень улучшенной высокой технологии БФА позволил получить конкурентное преимущество на международном рынке технологий. Основные элементы усовершенствованной технологии легли в основу для получения права на патентную защиту нового процесса в глобальном масштабе.

В технологии Мехео применено инновационный, и проверенный в тестах промышленного масштаба, процесс протекания реакции в одном реакторе выполненным слоем ионообменной смолы с химически связанным промотором катализатора^{36,41} Реактор синтеза БФА разделен на реакционные зоны путем применения фильтрационных щелевых сопел, расположенных на нескольких уровнях слоя ионитного катализатора. Это решение обеспечивает эффективное удаление тепла экзотермической реакции проходящей в отдельных реакционных зонах, а также регулирует мольное отношение фенола к ацетону (рис.2). Важным решением, с точки зрения эффективности процесса, считаем использование возвратного фенольного потока, содержащего достаточно высокие концентрации изомеров других побочных продуктов в качестве шихты реактора^{36,41,41} после предыдущей перегруппировки и изомеризации этих компонентов. Для предполагаемого увеличения эффективности работы. узла синтеза, в снабжающем потоке поддерживается постоянная концентрация изомера o,p'- БФА (ок. 4%), а также всех побочных продуктов (ок. 8%), Эта процедура позволяет обеспечить сравнительно высокую стабильность селективности каталитического процесса, несмотря на постепенное, неизбежное снижение селективности тивированного катализатора вместе с прогрессирующей дезактивацией в процессе работы.

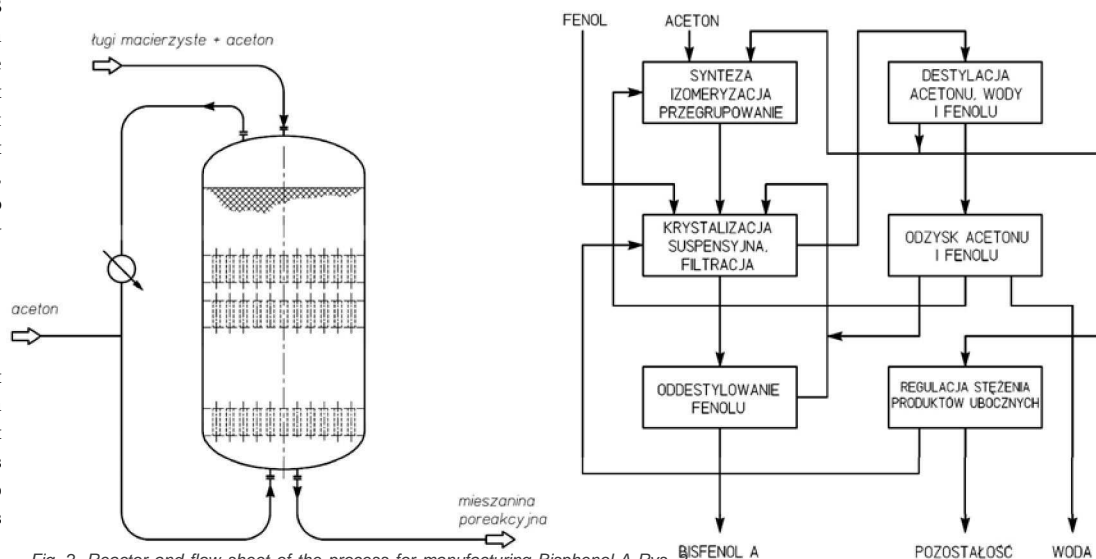


Fig. 2. Reactor and flow sheet of the process for manufacturing Bisphenol A Rys. 2.

Рис. 2. Реактор и структурная схема получения Бисфенола А

к-реакторе, имеющим один гравитационный поток реакционной смеси, выполненным слоем ионообменной смолы, в котором ок. 20% фракционных групп (-SO₃H) нейтрализуется с помощью 2,2-диметилтиазолидина или цистеина, дезактивация промотора в слое происходит послойно. В результате этого механизма дезактивации, в верхнем слое шихты со временем находится практически дезактивированный катионит с низким содержанием активных кислотных групп, отличающийся в несколько раз меньше эффективностью и селективностью ниже 90%. По этой причине средняя селективность катализатора снижается во время работы от начальной 98% до ниже 94%. Разработанное решение компенсирует эту потерю позволяя поддерживать стабильные параметры производительности и селективности процесса. Этот эффект является оправданным на кинетической основе. Если предположить, что процесс синтеза БФА, состоит из параллельных реакций создания БФА и побочных продуктов, эти изменения могут быть записаны в виде уравнений (1) и (2):



в которых Ph означает фенол, Ac ацетон, PU побочный продукт, а k_1 , k_2 и k_3 соответственные константы скорости реакции, s^{-1} . Общие уравнения, которые определяют скорость реакции (1) и (2) при большом избытке фенола по отношению к ацетону могут быть записаны в виде уравнений (3) и (4):

$$r_1 = k_1 x_{Ac} \quad (3)$$

$$r_2 = k_2 x_{Ac} - k_3 x_{PU} \quad (4)$$

в которых r_1 это скорость реакции (1), s^{-1} , r_2 скорость реакции (2), s^{-1} , x_{Ac} молярная доля ацетона в реакционной смеси, кмоль / кмоль, а x_{PU} молярная доля побочного продукта в реакционной смеси кмоль / кмоль. Если предположить, что мгновенная селективность процесса разработки продукта P в соответствии с определяющим уравнением (5)⁴³:

$$S_P^{def} = \frac{r_P / v_P}{-r_A / v_A} \quad (5)$$

в котором r_P это скорость реакции превращения субстрата в продукт P, r_A скорость реагирования субстрата A, а v_P и v_A подходящие стехиометрические коэффициенты, тогда уравнение описывающее селективность образования БФА в процессе определенным реакциями (1) и (2) принимает форму (6):

$$S_{BPA} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 - k_3 \frac{x_{PU}}{x_{Ac}}} \quad (6)$$

Анализ выражения в правой части уравнения (6) приводит к выводу, что увеличение побочного продукта в реакционной смеси приведет к увеличению селективности процесса БФА. В условиях работы промышленного реактора этот эффект проявляется в виде компенсации неблагоприятных последствий естественной убыли селективности катализатора, благодаря чему желанная высокая селективность каталитического процесса удерживается на постоянном уровне. По этим причинам, в процессе Мехео, как и в других известных технологиях⁴², для стабилизации селективности на достаточно высоком уровне реактор снабжается с помощью потока фенола, в котором изомеры и другие побочные продукты с концентрацией подобной равновесию. В результате этого, инновационный узел синтеза и перегруппировки по технологии Мехео, позволяет достичь, при высокой эффективности, а также высокой и стабильной селективности (прибл. 98%), увеличение концентрации БФА в реакции до 17% образуя на выходе реактора поток, содержащий до 27%. БФА.

Кроме того, на основе многолетнего опыта с работой промышленных установок, смесь, выходящую из реактора синтеза БФА, пропускается через механическую систему фильтров с целью предотвратить случайное попадание небольших количеств пыли и раздробленного зерна катионита в зону высоких температур. Далее поток проходит через фильтр, заполненный анионообменной смолой, для удаления каких-либо кислотных соединений из катионита, которые также находясь в зоне высоких температур могут привести к процессам разложения с созданием вредных веществ при одновременном ухудшению цвета продукта.

Реакционный узел состоит из нескольких реакторов, один из которых является производственным резервом и применяется в ротационном порядке для подготовки шихты свежего, промоторного катализатора, который запускается вместо выключаемого реактора с использованным слоем. В результате производственный процесс осуществляется без перерыва на замену отработанного катализатора, а установка работает с заданной эффективностью на протяжении всего периода эксплуатации.

Сравнительная технология

Соответственно конкурентным процессом синтез осуществляется в каскадной трехступенчатой реакционной системе с ионообменным катализатором, в котором 20,2% сульфоновых групп катионита прошло модификацию 2,2-диметилтиазолидином^{27, 29}. В I этапе синтеза раствор ацетона (2,72%) в феноле контактируется с ионообменным катализатором. Затем послереакционную смесь (охлажденную в мембранном теплообменнике) дополняется ацетоном до концентрации 2,54%²⁷. Во II этапе синтеза раствор ацетона, фенола и продуктов их конденсации снова контактируется с ионообменным катализатором в следствии чего количество изомера p, p'-БФА возрастает до 12,5%. Послереакционную смесь из II этапа синтеза соединяется затем со щелочами с растворительной кристаллизации БФА-фенольного аддукта в соотношении 1,0: 1,3. Гомогенный раствор послекристаллизационных щелочей и раствор после II этапа синтеза охлаждается до 57 ° C, затем добавляется ацетон до получения его 2,7% концентрации. Поток контактирует с ионообменным катализатором в III этапе синтеза. В результате конденсации ацетона с фенолом в III этапе синтеза на выходе из реактора получается раствор, содержащий, в частности 17% p,p'- БФА и 0,93% o,p - БФА. Раствор, выходящий из реакционной многоступенчатой системы фильтруется, через сетчатый фильтр 100 меш, и концентрирует выпариванием воды, ацетона и части фенола в темп. 125-130 ° C и при давлении 50 мм рт. получая отвар, содержащий 21,19% p,p'- БФА и 1,18 o,p - БФА.

Схема получения БФА по этой технологии²⁹ указана на рис. 3.

Преимущества процесса Мехео

Основные показатели материалов и энергии сравниваемых способов получения БФА приведены в таблице 1. Новые технологии предлагают значительное улучшение чистоты продукта, по сравнению с предыдущими процессами, с помощью фракционной кристаллизации, но это отрицательно влияет на инвестиционные затраты и повышает потребление энергии. Широко приемлемый уровень чистоты БФА это уровень 99,93% который получается с помощью суспензионной кристаллизации. Это решение предлагается опционально в технологии Мехео. Обе технологии предоставляют этот же цвет продукта на уровне 5 APHA (по Американской Ассоциации Общественного Здравоохранения). Обе технологии в такой же степени уменьшают потребление ацетона, по сравнению с ранее применяемыми технологиями, до 0,265 т / т БФА. Ключевым сырьевым показателем решающим для экономической эффективности процесса является потребление фенола. Здесь преимущество за технологией Мехео (0,836т / т БФА в 8,47 т / т БФА).

Благодаря увеличению селективности реакции конденсации, путем снабжения реакторов синтеза и изомеризации, Мехео поток на выходе реактора содержит целых 27% БФА, в это же время в сравниваемой технологии эта концентрация составляет 17%.

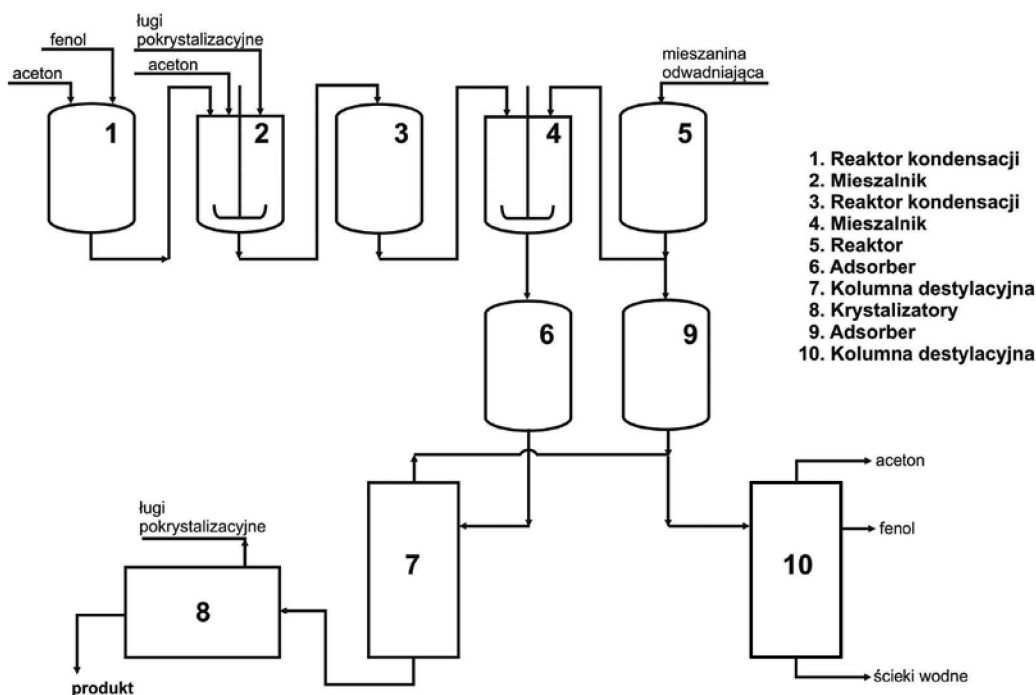


Fig. 3. Flow sheet of the process according to²⁹

Рис. 3. Общая схема узла синтеза согл.²⁹⁾

Table 1. Comparison of various processes for manufacturing Bisphenol A

Таблица 1. Сравнение разных способов производства БФА

Параметр	Чистота, %	Потребл. ацетона, макс. т/т	Потребл. фенола, макс. т/т	Увелич. концетр. БПА, %	Потребл. Энергии, макс. ГДж/т
Старая польская технология	99,9	0,275	0,860	10	12,5
Технология Mexeo	99,98	0,265	0,836	17	7
Сравнительная Технология ^{27, 29)}	99,99	0,265	0,847	10	b.d.

b.d. – нет данных

Это влияет на снижение потребления энергии на последующих этапах выделения и очистки продукта, за счет уменьшения количества циркулирующих растворов фенольных соединений (называемых матерными щёлками). В результате получаем снижение потребления пара, охлаждающей воды и электрической энергии, в основном в узлах обезвоживания щелков и восстановления фенола. Соответственное снижение потребления энергии получаем также в узле кристаллизации. Результаты параметрического моделирования изменений этих показателей, в зависимости от увеличения концентрации БФА и суммарная концентрация БФА в потоке продукта представленные в таблице 2.

Проведение синтеза БФА в присутствии потока изомеров и других побочных продуктов, происходит при относительно высокой, постоянной концентрации, что связано с кинетикой непрерывного процесса осуществляемого в стационарных условиях, может уменьшить образование побочных продуктов и поддерживать высокую селективность реакции на уровне ок. 98% за почти весь срок жизни катализатора, а учитывая изомеризацию и перегруппировки - почти 99%.

В сопоставительном процессе в соответствии с цитированным патентном описанием²⁷⁾ побочные продукты в шихтах на I, II и III степени синтеза выступают в концентрациях соответственно: 0,32 и 1,31%.

И поэтому в одном из патентов²⁹⁾ была предложена дополнительная изомеризация и перегруппировка побочных продуктов до *p,p'*-БФА для того, чтобы увеличить селективность процесса. Представленный там баланс, однако, показывает, что шихта в этом узле содержит 2,21% *o,p'*-БФА и 2,92% всех побочных продуктов. Если ожидаемая концентрации БФА в послереакционной смеси, покидающей реактор III степени, это 17%, тогда она соответствует балансовому приращению концентрации в ок. 10%. Выделение БФА из смеси со столь низким содержанием продукта требует высокого потребления энергии в процессе. Осуществленное балансное сравнение обоих процессов для масштаба ок. 70 тысяч. т / год, из которых в первом увеличении содержания БФА

в реакции составляет 17% (процесс Mexeo), а во втором (сравниваемом процессе) ок.10% , доказывает, что потоки реакционной смеси текут 51,5 т / ч и 87,5 т / ч. Это означает, что тепловая энергия, потребляемая для нагрева, дистилляционного обезвоживания и регенерации фенола во втором случае будет даже на 70% выше. Аналогично, в втором случае, в 70% больше вырастет в этих узлах расход охлаждающей воды для отбора тепла, а также электроэнергии (насосы). Высокая концентрация продукта на выходе реактора в технологии Mexeo составляющая до 27% четко дифференцирует сравниваемые узлы синтеза, с точки зрения потребления энергии, в пользу технологии Mexeo. Это один из основных критериев оценки рынка технологий производства БФА и при большой ценовой конкурентоспособности влияет на рентабельность производства.

Table 2. Parametric simulation of the energy indicators of BPA synthesis depend- ingon the product concentration in the post-reaction stream, production capacity 70 Gg/year (8,75 Mg/h)

Таблица 2. Параметрическая симуляция энергетических показателей процессов синтеза БФА в зависимости от концентрации продукта в послереакционном потоке, масштаб производства 70 Гг/г (8,75 Мг/ч)

Параметр	Единица	Технология Mexeo (Advance BPA) ³⁰⁻⁴¹⁾	Технология сравниваемая ^{27, 29)}
Увеличение содержания ВРА в узле синтеза	%	17%	10%
Количество послереакц. смеси	МДж / ч	51,5	87,5
Тепловая энергия для сушки фенола	МДж / ч	1 310	2 230
Тепловая энергия для восстановления фенола	МДж / ч	2 080	3 540
Общее потребление тепла для сушки и восстановления osusanie i regeneracja	МДж / ч	3 400	5 770
Общее потребление тепла в пересчете на пар 10 бар	Кг/г	1 700	2 900
Расход воды для выше указанного количества тепла	м ³ /ч	100	170
Показатель изменений в потреблению энергии	%	100	170

В процессе сравнительного анализа в 2012 году были представлены два дополнительных усовершенствования²⁹⁾ заключающиеся в направлении всей послереакционной смеси на слой "стабилизатора", которым на самом деле является анионит, и периодическом "обезвоживанию" ионообменного катализатора. Введение в процессе эксплуатации контактирования реакционной смеси со слоем анионита (называемого авторами "стабилизатором"), перед входом в зону высокой температуры, является правильным. Эта процедура применяется уже более 20 лет в ранее запущенных действующих установках и работает в соответствии с "старой" польской технологией. Похоже такой же известной была и применялась многие годы периодическая промывка слоя ионообменного катализатора фенольными потоками. Основная цель этой операции не обезвоживание, а лишь удаление избытка накопленных в слое тяжелых побочных продуктов, которые снижали производительность референционного реактора.

Каскадная система работы реакторов соединенных последовательно требует раз в 1,5 года остановки всей установки и периодического, довольно долгосрочного, обмена деактивированного слоя катализатора. Эта операция заметно снижает реальную производительность и рентабельность действующей установки. Построение и поддержание параллельного движения, поворотного узла синтеза в каскадной системе не считается экономически рациональным из-за чрезмерных инвестиционных и эксплуатационных затрат. В условиях реакторов работающих параллельно, соответственно технологии Мехео, периодическая замена слоя катализатора происходит постепенно и плавно, путем использования ротационного резерва в виде одного дополнительного реактора. Кроме того дополнительной выгодой считается возможность поочередной, отодвинутой во времени, загрузки следующих реакторов для продолжения стабильной работы всего узла синтеза. Она также обеспечивает дополнительную защиту в случае аварийного отключения одного из реакторов, что позволяет провести его ремонт в течение непрерывного движения системы.

Подведение итогов

Основная часть исследовательской работы авторов технологии производства БФА посвященная узлу синтеза. Многие из ключевых устройств других технологических узлов, в этом числе методы выделения продукта, полученные нами от специализированных внешних поставщиков, что дает возможность наилучшего опционального подбора. Их лучшие укомплектование снова же находится в компетенции создателей технологии и влияет на общую характеристику экономических показателей и ожидаемого качества продукта. Поэтому вопросы проектирования, касающиеся столь сложного технически и высокотехнологического процесса, должны решаться специалистами обладающими практическим знанием, полученным в ходе эксплуатации и совершенствования промышленных установок.

Компания Мехео при разработке своей технологии и приведении в исполнение технической документации сотрудничает с большинством ведущих специалистов (технологами, конструкторами, аналитиками и департаментом надзора над производством) с опытом по запуску и эксплуатации промышленных установок БФА в Польше и за рубежом.

Получено: 30-03-2015

Часть работ описанных в статье частично финансируемая за счет средств исследовательских программ Национального Центра по Исследованиям и Развитию.

ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anonim, Bisphenol A. World market outlook and forecast. Merchant Research & Consulting Ltd., май 2009.
2. P. Dianin, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obsch.* 1891, **23**, 492.
3. V.H. Sirjolev, H. Vanda, *Chem. Prum.* 1956, **6**, 201.

4. J. De Jong, F.D.H. Dethmers, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. Belg.* 1965, **84**, 460.
5. P.K. Ghosh, T. Guha, A.N. Saha, *J. Appl. Chem.* 1967, **17**, 239.
6. M. Kiedik, *Исследования по получению p,p-диметилпропана с применением ионовых обменителей в качестве катализаторов*, кандидатская диссертация, Варшавская Политехника, Варшава 1978.
7. D.B. Luten, S. Ballad, C.G. Schwarzem, *Пат. США* 2602821 (1953); *Пат. канад.* CA 47, 7544 (1953).
8. M. Kiedik и др., *Польский патент* 107840 (1977).
9. M. Kiedik, E. Grzywa и др., *Польский патент* 113641 (1977).
10. M. Kiedik, E. Grzywa и др., *Польский патент* 115709 (1977).
11. M. Kiedik и др., *Польский патент* 124542 (1978).
12. M. Kiedik и др., *Польский патент* 123971 (1979).
13. M. Kiedik и др., *Польский патент* 130206 (1980).
14. M. Kiedik и др., *Польский патент* 153148 (1987).
15. M. Kiedik и др., *Польский патент* 153149 (1987).
16. M. Kiedik, E. Grzywa и др., *Польский патент* 153396 (1987).
17. M. Kiedik и др., *Польский патент* 164289 (1990).
18. J. Kołt, M. Kiedik и др., *Польский патент* 168654 (1992).
19. M. Kiedik и др., *Польский патент* 169996 (1993).
20. M. Kiedik и др., *Польский патент* 181992 (1995).
21. M. Kiedik и др., *Польский патент* 182008 (1995).
22. M. Kiedik, E. Grzywa и др., *Польский патент* 183597 (1996).
23. M. Kiedik и др., *Заяв. Польский патент* P-323110 (1997).
24. J. Kołt, M. Kiedik и др., *Заяв. Польский патент* P-328836 (1998).
25. M. Kiedik и др., *Польский патент* 189401 (1998).
26. M. Kiedik и др., *Польский патент* 189400 (1998).
27. В. Tkacz и др., *Польский патент* 210812 (2007).
28. A. Krueger, В. Tkacz, *Хим. Пром.* 2013, **92**, № 2, 148.
29. T. Rdesińska-Ćwik и др., *Польский патент* 217484 (2012).
30. M. Kiedik, E. Grzywa, A. Chruściel, *Хим. Пром.* 2007, **86**, № 1, 29.
31. M. Kiedik, A. Chruściel, A. Sokołowski, *Хим. Пром.* 2008, **87**, № 9, 969.
32. M. Kiedik, S. Kubica, W. Hreczuch, A. Basta, *Хим. Пром.* 2012, **91**, № 8, 1558.
33. M. Kiedik, *Исследования и разработки энергосберегающего способа получения бисфенола А*. Проект Исследования и разработки R05 007 02, 2007–2009.
34. M. Kiedik и др., *Европейский патент* EP 1809589 (2005).
35. M. Kiedik и др., *Заявл. Европейский патент* EP 2090562 A1 (2008).
36. M. Kiedik и др., *Заявл. Польский патент* PCT/PL2011/000010 (2011).
37. M. Kiedik, A. Chruściel, A. Sokołowski, *Комплексная программа улучшения технологического процесса производства бисфенола А в PCC Synteza SA*, неопубликованная работа, 2008.
38. M. Kiedik и др., *Отчет по авторскому надзору под заглавием Реализация комплексной программы улучшения в технологическом процессе бисфенола А в PCC Synteza SA*, неопубликованная работа, 2009.
39. M. Kiedik, A. Chruściel, A. Sokołowski, *Новые организационные и технологические инициативы в области промышленной химии. Технические инновации, вместо инвестиций. Неинвестиционное внедрение нового энергоэффективного способа получения бисфенола А в PCC Synteza SA*, Опольская Политехника, 2009.
40. M. Kiedik, S. Kubica, W. Hreczuch, A. Chruściel, VII Конгресс Химической Технологии в Кракове, июль 2012 г.
41. M. Kiedik и др., *Заявл. Польский патент* P.349079 (2013).
42. Тендерные информационные материалы о процессе Dow/Kellogg (неопубликованные).
43. F. Helfferich, *Kinetics of multistep reactions*, Elsevier, Amsterdam 2004.