

Некоторые особенности экологически безопасной «бесфосгенной» технологии производства поликарбонатов

Some features of the environmentally friendly “phosgene-free” polycarbonate production technology

*Ф.Г. МИНИГУЛОВ¹, В.В. ПРЕСНЯКОВ², А.К. ШИГАБУТДИНОВ², Д.Х. САФИН¹,
А.В. ПРЕСНЯКОВ¹, А.Р. ВАЛИТОВ¹, А.Ф. САФИН³*

*F.G. MINIGULOV¹, V.V. PRESNYAKOV², A.K. SHIGABUTDINOV², D.KH. SAFIN¹,
A.V. PRESNYAKOV¹, A.R. VALITOV¹, A.F. SAFIN³*

¹ ПАО «Казаньоргсинтез», ² АО «ТАИФ», ³ ПАО «Нижнекамскнефтехим»

¹ Kazanorgsintez PJSC, ² TAIF JSC, ³ Nizhnekamskneftekhim PJSC

safin_damir@kos.ru

В работе рассмотрены основные факторы экологической безопасности «бесфосгенной» технологии производства поликарбонатов в сравнении с процессами, основанными на применении фосгена, отражены исторические этапы ее развития и основные технологические решения, обеспечившие ее эффективность. Продемонстрированы преимущества «бесфосгенной» технологии на примере ПАО «Казаньоргсинтез», на котором создана единственная в РФ промышленная установка по производству поликарбонатов, представлены основные характеристики выпускаемого марочного ассортимента поликарбоната.

Ключевые слова: поликарбонаты, «фосгенная» технология, «бесфосгенная» технология, этерификация, поликонденсация, оксид этилена, диоксид углерода, этиленкарбонат, диметилкарбонат, дифенилкарбонат, моноэтиленгликоль

The paper considers the main factors of environmental safety of the “phosgene-free” polycarbonate production technology in comparison with the processes based on the use of phosgene. Historical stages of development of this technology and the main technological solutions ensuring its effectiveness are reviewed. The advantages of the “phosgene-free” technology are demonstrated using the example of Kazanorgsintez PJSC, which created the only polycarbonate industrial unit in the Russian Federation. The main characteristics of the polycarbonates produced are presented.

Keywords: polycarbonates, “phosgene” technology, “non-phosgene” technology, esterification, polycondensation, ethylene oxide, carbon dioxide, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diphenyl carbonate, monoethylene glycol

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-45-47

Поликарбонаты (ПК) относятся к конструкционным полимерам и широко применяются в различных областях современной жизни, включая строительную индустрию, автомобилестроение, приборостроение и др. ПК перерабатываются в конечные изделия всеми известными методами переработки полимеров – литьем под давлением, экструзией, прессованием. В настоящее время в России около 80% производимого поликарбоната используется для переработки в листы (монокристаллические и структурированные) для остекления. В монокристаллических поликарбонатных листах наиболее полно реализуются уникальные свойства поликарбоната: высокие оптические характеристики и сопротивление действию ударных нагрузок. Кроме того, из поликарбонатных листов можно формировать различные изделия методом термо- и вакуумформования.

Рынок потребления ПК относится к быстроразвивающимся. В ближайшие годы общий объем их потребления в мире превысит 6,0 млн тонн в год. На территории РФ ПК нашли широкое применение в строительстве в качестве шумоизоляционных и ограждающих полимеров, а также достаточно широко – в сельском хозяйстве для строительства тепличных сооружений. Объем потребления на территории РФ в 2019 г. уже превысил 80 тыс. тонн в год [1].

В последние годы развивающимся направлением остается «бесфосгенная» технология производства ПК, основанная на поликонденсации бисфенола А и дифенилкарбоната в расплаве. Основным разработчиком технологии является компания Asahi Kasei Corporation (Япония). В настоящее время в мире эксплуатируется шесть установок по «бесфосгенной» технологии, и их суммарная мощность производства составляет более 1 млн тонн в год.

«Бесфосгенная» технология производства ПК, безусловно, является технологически и экологически безопасной по сравнению с «фосгенной» технологией, и ее с достаточной уверенностью можно отнести к процессам «зеленой химии». Так, в рамках данной технологии успешно решены следующие экологические задачи:

- Процесс исключает применение токсичного продукта – фосгена, который является мономером (наряду с бисфенолом А) для первой стадии процесса производства ПК по «фосгенной» технологии;
- «Бесфосгенная» технология в какой-то мере решает проблему утилизации диоксида углерода (CO₂), который применяется в качестве сырья на стадии получения этиленкарбоната (ЭК) в процессе производства ПК. В настоящее время однозначно признано, что в мировом масштабе остро стоит вопрос утилизации CO₂, и в то же время на многих нефтехимических производствах имеются значительные его выбросы в атмосферу как побочного продукта;
- Процесс исключает образование загрязненных сточных вод: в технологии вода не применяется ни в самом процессе, ни на стадии выделения товарного полимера;
- Широкое применение ПК в сельском хозяйстве для строительства тепличных хозяйств позволило отказаться или сократить использование для этих целей полиэтиленовой пленки, которая имеет срок службы один сезон.

Промышленное применение «бесфосгенной» технологии, разработанной компанией Asahi Kasei Corporation, началось в 2002 г. со строительства установки мощностью 65 тыс. тонн в год в Тайване [2]. Касаясь «истории рождения» данного процесса, следует отметить, что он базируется на известных ранее принципах тех-

нологии, представляющей собой так называемый процесс «трансэтерификации» или «расплавный процесс», разработанный компанией Bayer в середине XX века. В указанном процессе, аналогично процессу компании Asahi Kasei Corporation, в качестве основного сырья используются бисфенол А и дифенилкарбонат (ДФК).

Основное отличие технологий заключается в том, что в процессе «трансэтерификации» ДФК производится из фосгена и фенола с использованием щелочного катализатора (рис. 1).

Однако уже к 1970-м годам некоторые созданные установки по процессу «трансэтерификации» были выведены из эксплуатации из-за повышенной себестоимости производства и достаточно небезопасного ведения процесса [3]. К основным недостаткам процесса можно отнести следующее:

- Процесс «трансэтерификации», осуществляемый при высокой температуре (200–300°C) и глубоком вакууме, требовал использования реактора специальной конструкции для перемешивания высоковязкой реакционной массы. Применение известной к тому времени конструкции реактора с мешалкой не обеспечивало равномерного перемешивания, а также не исключало попадания в технологическую систему кислорода воздуха. Вследствие этого полимер достаточно часто имел желтоватый оттенок и по качеству существенно уступал ПК, полученному по «фосгенной» технологии;
- Процесс не позволял производить высоковязкие полимеры с низким значением ПТР;
- Трудности производства высокочистого ДФК взаимодействием фосгена и фенола. Так, наличие примесей хлорсодержащих соединений и металлов (Fe, Ti, Co) в ДФК отрицательно влияет на чистоту получаемого ПК.

Создание промышленно применимой «бесфосгенной» технологии стало возможным за счет успешного решения указанных проблем и изыскного выбора целого комплекса технологических решений специалистами компании Asahi Kasei Corporation:

- «Бесфосгенная» технология основана на использовании в качестве сырья бисфенола А, оксида этилена (ОЭ) и CO_2 . Применение CO_2 в процессе, в свою очередь, относится к одному из направлений по решению задачи его утилизации. Используя указанный ассортимент сырья, технология позволяет получать на выходе из установки высококачественный ПК и параллельно ценный моноэтиленгликоль «волоконной чистоты». В отличие от известного способа получения моноэтиленгликоля (МЭГ) гидратацией оксида этилена [4], характеризующегося селективностью на уровне 80–82% мол., представленная технология обеспечивает селективность превращения ОЭ в МЭГ до 99% мол.
- Оригинальная технология производства ДФК с последовательным осуществлением процессов синтеза этиленкарбоната (ЭК) из оксида этилена и CO_2 , переэтерификации ЭК метанолом с получением диметилкарбоната (ДМК) и МЭГ. Синтез ДФК осуществляется этерификацией ДМК фенолом с получением ДФК и рециклового метанола. Указанные процессы характеризуются высокой селективностью превращений. В качестве побочных продуктов на этой стадии образуются фенольная смола и анизол в количестве 30–40 кг на 1 тонну ПК.

Разработанная технология синтеза ЭК осуществляется взаимодействием ОЭ и CO_2 в сверхкритических условиях в присутствии катализаторов на основе различных бромидов и иодидов. Следует отметить, что детально закономерности протекания данного процесса, а также эффективность применения катализаторов на основе иодидов были изучены специалистами ВНИИНефтехим РФ [5].

Несколько слов следует добавить по процессам этерификации ЭК метанолом и ДМК фенолом: эти реакции по своей природе являются равновесными, характеризуются низкими значениями констант равновесия. Несмотря на эти ограничения, в рамках созданной технологии за счет осуществления процессов в многоступенчатых колоннах удается обеспечить высокую конверсию сырья, высокую селективность образования ДФК и его чистоту. Привлекательным также является использованное техническое решение, в соответствии с которым образующийся продукт – метанол – направляется в рецикл на стадию синтеза ДМК.

- Процесс поликонденсации бисфенола А и ДФК в режиме «расплава» осуществляется при высокой температуре 250–300°C при постепенном повышении вязкости реакционной массы. Для обеспечения высокого качества ПК, регулирования его молекулярной массы необходимо в реакторном блоке обеспечить равномерное перемешивание реакционного расплава, эффективное удаление из реакционной зоны выделяющегося фенола, исключение попадания в реакционную зону кислорода воздуха в условиях вакуума. В рамках рассматриваемой технологии решение этих проблем достигается осуществлением процесса получения ПК в абсолютно герметичном каскаде реакторов. При этом получение предполимера (степень полимеризации $n \approx 10\text{--}15$) из бисфенола А и ДФК может осуществляться с применением реакторов с перемешивающим устройством, а дальнейшее повышение степени полимеризации ($n \approx 30\text{--}60$) осуществляется в каскаде «гравитационных неперемешивающих» реакторов специальной конструкции. Выходящий из каскада «гравитационных» реакторов расплав ПК поступает на узел гранулирования товарного продукта. Технология позволяет производить широкий ассортимент продукции с ПТР от 3 до 50 г/10 мин., обеспечивая производство литевых и экструзионных марок ПК.

На ПАО «Казаньоргсинтез» построена и эксплуатируется установка производства ПК по «бесфосгенной» технологии, запущенная в эксплуатацию в 2008 г. Это единственная на территории РФ и стран бывшего СССР промышленная установка по производству ПК. Её первоначальная мощность составляла 65 тыс. тонн в год, в настоящее время завершаются работы по модернизации и доведению мощности до 100 тыс. тонн в год [6].

Предпосылкой создания производства ПК на ПАО «Казаньоргсинтез» стало наличие собственного производства фенола и ацетона по «кумольной» технологии (рис. 2). Дополнительно в ходе создания установки по производству ПК реализовывались проекты сырьевого обеспечения, к которым относились:

- Модернизация производства фенола и ацетона с расширением мощности по фенолу до 65 тыс. тонн в год. В объем модернизации производства фенола и ацетона входили следующие работы: реконструкция узлов получения изопропилбензола (ИПБ) и гидро-

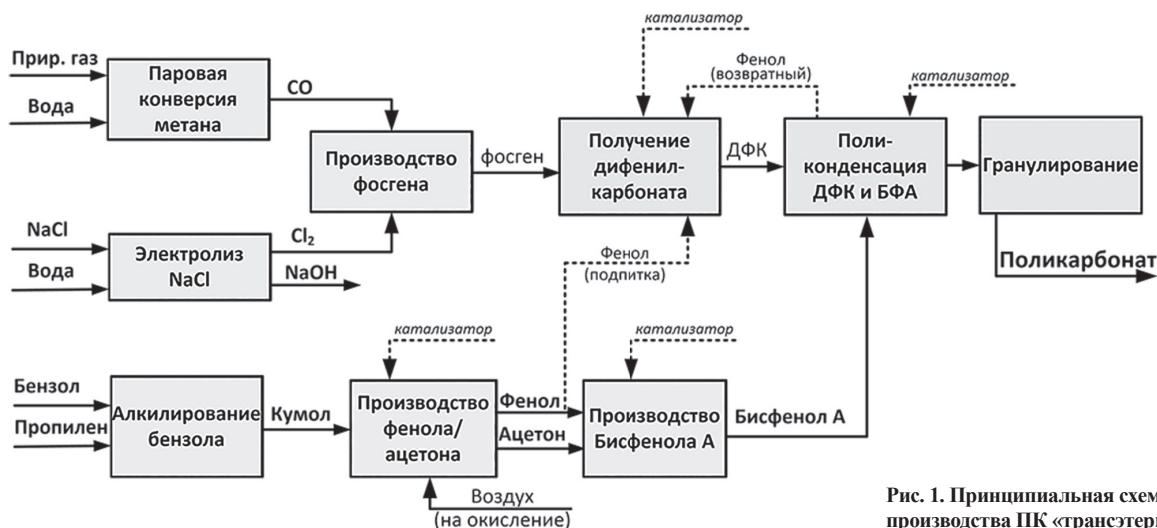


Рис. 1. Принципиальная схема производства ПК «трансэтерификацией».

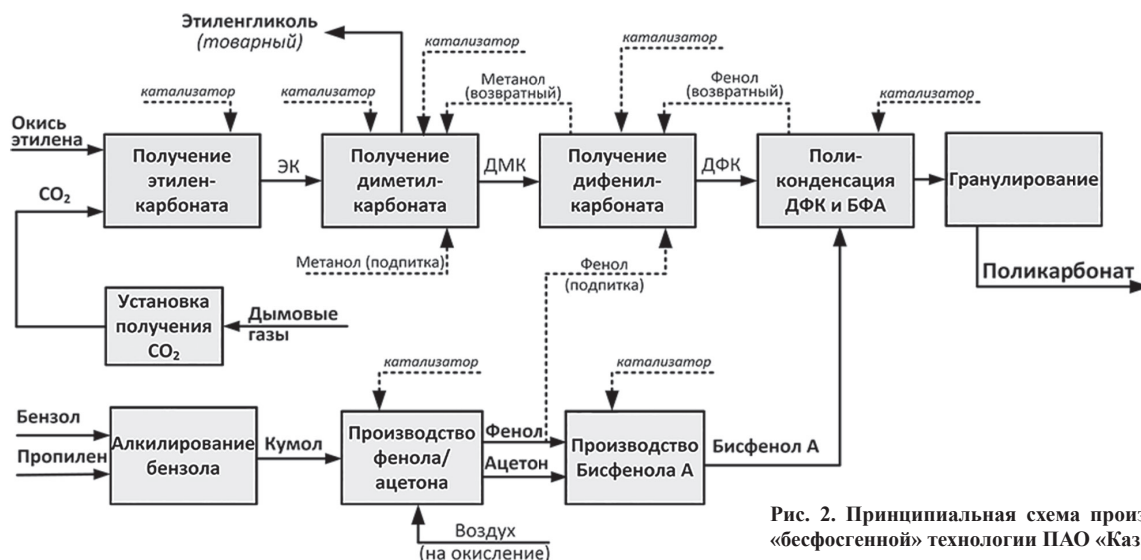


Рис. 2. Принципиальная схема производства ПК по «бесфосгенной» технологии ПАО «Казаньоргсинтез».

Таблица 1. Марочный ассортимент поликарбонатов производства ПАО «Казаньоргсинтез».

Наименование показателя	Основные марки ПК				
	PC-003 (в/с)	PC-007 (в/с)	PC-022 (в/с)	PC-030 (в/с)	PC-075 (в/с)
Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин., при нагрузке 1,2 кгс, темп. 300°C	2,5±1,0	6,5±1,0	22,0±2,0	30,0±2,5	10,3±0,5 (при T = 250°C)
Коэффициент пропускания, %, не менее	86	89	89	89	89
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	60	60	60	60	60
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	120	120	100	90	50
Модуль упругости при изгибе, МПа, не менее	2250	2250	—	—	2250
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² , не менее	75	75	65	57	—
Температура размягчения по Вика, °C, не менее	150	150	147	145	—
Индекс прозрачности и яркости, не менее	89	90	90	90	91

перекиси ИПБ (ГПИПБ), разложения ГПИПБ и получения товарного фенола и ацетона, а также объектов общезаводского хозяйства, включая емкостной парк хранения сырья и продукции, сливно-наливную эстакаду и др.;

- Строительство установки выделения очищенного CO₂ из потока «отходящих» газов технологических производств. В рамках данного проекта была создана установка, включающая в себя узлы аминной абсорбции CO₂, десорбции и очистки CO₂. Чистота выделяемого CO₂ составляет не менее 99,95 % об.;

- Создание нового производства бисфенола А мощностью 70 тыс. тонн в год. Процесс осуществляется конденсацией фенола и ацетона в присутствии модифицированной катионообменной смолы. Установка включает в себя также дополнительные узлы гранулирования и фасовки бисфенола А с возможностью его реализации;

- Строительство комплекса производства ПК включало создание установок для получения ЭК взаимодействием ОЭ и CO₂, получения ДМК взаимодействием ЭК и метанола, получения ДФК взаимодействием ДМК и фенола, а также саму установку производства ПК поликонденсацией бисфенола А.

Немаловажно, что весь комплекс производств ПК в качестве сырья со стороны использует лишь бензол, ОЭ и метанол, все остальные сырьевые ресурсы производятся на смежных производствах ПАО «Казаньоргсинтез».

Длительный опыт эксплуатации установки производства ПК показывает, что технология способна производить практически весь требуемый на рынке ассортимент продукции литьевых и экструзионных марок с широким диапазоном значений ПТР от 3 до 30 г/10 мин, включая оптическую марку поликарбоната с ПТР 10,3±0,5 г/10 мин при температуре 250°C (таблица 1) [7].

Учитывая растущий спрос на ПК на рынке РФ, в период 2017–2019 гг. в ПАО «Казаньоргсинтез» осуществлялась модернизация установки с наращением мощности производства ПК до 90–100 тыс. тонн в год (годовая мощность определяется марочным ассортиментом выпускаемой продукции).

Литература

1. ПК. Общие индикаторы рынка. Ежегодный обзор Маркет Репорт, 2019, С.4.
2. Евразийский химический рынок, 2017, №9, С. 2–11.
3. Fukuoka S., Tojo M., Hachiya H. et al. Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for Polycarbonate Production from CO₂ without Using Phosgene. Polymer Journal, 2007, No. 2, v. 39, p. 91–114.
4. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. // М., Химия, 1976, 373 с.
5. Алкиленкарбонаты. Сборник научных трудов «ВНИИНефтехим». // Л., 1975, 210 с.
6. Сафаров Р.А., Сафин Д.Х. Основные направления развития производственного комплекса ПАО «Казаньоргсинтез» // Тезисы научно-практической конференции «Нефтехимия Татарстана: наука, инновации, производство, 2018, с. 14.
7. [Электронный ресурс] // URL: <https://www.kazanorgsintez.ru/proizvodstvo/> (дата обращения: 14.04.2020).