

非光气法生产聚碳酸酯工业路线研究进展

曾毅^{1,2}, 陈学君², 陈彤², 王公应²

(1. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065; 2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要:综述了由甲醇、一氧化碳、二氧化碳、环氧丙烷、尿素等出发, 采用非光气工艺路线依次合成碳酸二甲酯、碳酸二苯酯及高质量聚碳酸酯(PC)的清洁生产工艺。重点对非光气法合成的各种生产工艺与传统的光气法进行比较, 指出非光气法 PC 生产工艺路线已显示出明显优势, 具有无污染、原子利用率高、产品品质好等优点。

关键词:聚碳酸酯; 碳酸二甲酯; 碳酸二苯酯; 非光气

中图分类号: TQ225

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)12-0025-04

Progress in non-phosgene synthesis of polycarbonate and its industrial production

ZENG Yi^{1,2}, CHEN Xue-jun², CHEN Tong², WANG Gong-ying²

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The clean processes for the production of dimethyl carbonate, diphenyl carbonate and the high quality polycarbonates by adopting the non-phosgene route, with the basic chemical methanol, carbon monoxide, carbon dioxide, propylene oxide, urea, etc. as raw materials, are reviewed, with the emphasis put on the comparisons of various non-phosgene progress with the traditional phosgene one. It is pointed out that the non-phosgene methods for producing polycarbonate have already had the advantages gradually, such as no pollution, high utilization of atom, excellent product quality.

Key words: polycarbonate; dimethyl carbonate; diphenyl carbonate; non-phosgene

聚碳酸酯(PC)是六大通用工程塑料中唯一具有良好透明性的品种^[1-2], 它冲击强度高、自身具有阻燃性, 主要用作高级绝缘材料、电子电器制品、机械零配件、建筑材料、光学材料等, 在工程塑料中其消费量仅次于聚酰胺。目前国际市场聚碳酸酯的年需求量为 400 万 ~ 500 万 t, 预计需求量仍将保持 7% ~ 10% 的增长速度。传统光气法是将光气通入含有双酚 A 的二氯甲烷溶液, 并副产相当数量的无机盐。美国、日本等国研究开发了在固态熔融的状态下采用双酚 A 和碳酸二苯酯(DPC)酯交换生产 PC 的新技术^[3], 该工艺路线不仅环境友好, 而且得到的 PC 质量更高, 可用于新型光电子产品、机械行业等的原材料。它取代了常规以光气为原料的路线, 并同时实现了 2 个清洁生产目标: 一是不使用有毒有害的光气作原料, 二是由于反应在熔融状态下进行, 不使用二氯甲烷作溶剂。我国仅有少量光气法产品, 聚碳酸酯基本依赖进口^[4]。国内仅有 2 套(重庆长风公司 4 000 t/a 和浙江嘉兴日本帝人公司 5 万 t/a^[5])聚碳酸酯生产装置, 采用落后的光气法生产, 生产成本低, “三废”污染严重。

从绿色合成化学角度, 先由甲醇、一氧化碳、二

氧化碳、环氧丙烷、尿素等基本原料出发, 采用非光气工艺路线合成碳酸二甲酯(DMC), 再由 DMC 代替光气与苯酚进行酯交换反应生成 DPC, 最后 DPC 和双酚 A 酯交换生产 PC 技术, 该生产过程不使用有毒物质, 原子利用率高, 副产物甲醇和苯酚可以循环利用, 整个 PC 生产过程可实现“零排放”, 是典型的“绿色化学”清洁生产工艺^[6]。本文对 PC 及其关键原料 DMC、DPC 的清洁生产工艺工业路线的研究进展情况进行了评述。

1 碳酸二甲酯清洁生产工艺

最早生产 DMC 的工业化方法是光气法, 该法存在原料剧毒、工艺复杂、腐蚀设备、污染环境等缺点。近年来, 国内外对 DMC 的非光气合成技术进行了广泛的研究, 并取得创新性进展, 部分技术已经实现工业化, 取代了传统光气法。非光气合成 DMC 的方法主要有甲醇氧化羰基化法、酯交换法和尿素醇解法。

1.1 甲醇氧化羰基化法

意大利 Enichem 公司^[7-9]开发出以 CuCl_2 为催化剂的液相法工艺, 随后又开发出有机钴催化剂体系(ENI 法), 该催化剂体系具有选择性高、反应速度

快等优点。甲醇液相羰基化法虽已工业化,但生产中仍存在设备腐蚀、催化剂易失活等缺点。

我国华中科技大学和湖北齐跃化工股份有限公司联合开发的甲醇液相氧化羰基化合成 DMC 技术成功地弥补了 ENI 液相法的不足,应用该技术的 4 000 t/a 的工业装置已投产,但催化剂的寿命只有约 100 h。中国科学院成都有机所对该体系进行了改进,研制出 CuMP 催化剂,催化剂寿命在 2 000 h 以上,解决了催化剂寿命短、设备易腐蚀等问题。该技术的研究成功,使我国成为除意大利外世界上第二个掌握甲醇氧化羰基化法生产 DMC 核心技术的国家^[10]。

1.2 酯交换法

美国 Texaco 公司利用碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯与甲醇进行酯交换合成 DMC^[11-13]。酯交换法具有收率高、腐蚀性低且整个反应无毒、反应条件温和、易于工业化等优点。国内目前 DMC 生产是以酯交换法为主,产品的质量指标也能满足出口要求,大部分产品出口到国外。但此工艺的单位体积设备生产能力低,设备费用高,分离精制能耗大,成本不仅受副产品乙二醇和丙二醇市场销售的影响,原材料环氧丙烷和环氧乙烷还受国际油价的影响。

1.3 尿素醇解法

1.3.1 尿素直接醇解法^[14]

用尿素与甲醇合成 DMC 是 20 世纪 90 年代出现的工艺路线,反应分 2 步进行:首先是尿素醇解生成氨基甲酸甲酯,然后氨基甲酸甲酯再与甲醇反应生成 DMC。从热力学角度看,第一步反应较容易进行,而第二步反应则较难。通过一些物理或化学手段引入高效催化剂,醇解的过程是可以实现的。

1.3.2 尿素间接醇解法^[15]

日本三菱气体化学(MGC)公司发明了一种 2 步反应法将尿素转化成双烷基碳酸酯的工艺,这是一种间接将尿素转化的方法。反应也是一种与前述类似的醇解过程,不同的是需先加入双烷基乙二醇作为过渡,与尿素反应生成一种取代的碳酸乙烯酯,这个过程中要通入氮气吹除生成的氨气;取代的碳酸乙烯酯再与甲醇发生醇解反应,得到碳酸二甲酯和中间产物双烷基乙二醇。

尿素直接醇解法甲醇大大过量,分离能耗高,尿素易分解生成副产物,碳酸二甲酯选择性较低;而尿素间接醇解法的主要优点是碳酸二甲酯收率高,不足之处是需 2 步反应,流程较长。

2 碳酸二苯酯清洁生产工艺

DPC 是一种重要的有机化工原料^[16],可以用来合成许多有机化合物和高分子材料,特别是能代替光气与双酚 A 反应生产性能优良的聚碳酸酯^[17]。目前工业生产碳酸二苯酯的主要方法有光气法、碳酸二甲酯与苯酚酯交换法。还有一些方法正在研究开发之中,如苯酚氧化羰基化法、草酸二苯酯脱羰基法、尿素法等。使用光气法生产 DPC,由于光气具有剧毒和强腐蚀性,且生成相当数量的无机盐,使得该法对安全生产和环境保护都十分不利,正逐步被淘汰。

2.1 碳酸二甲酯与苯酚酯交换法

DMC 与苯酚的酯交换反应通常分为 2 步进行:第一步酯交换生成甲基苯基碳酸酯(MPC);第二步是 MPC 与苯酚进一步酯交换得到 DPC,或由 MPC 直接歧化得到 DPC,同时生成与 DPC 等摩尔的 DMC。

从文献报道看,DMC 与苯酚酯交换合成 DPC 所用催化剂可分为均相催化剂和非均相催化剂两大类。苯酚与碳酸二甲酯酯交换反应最初使用的均相催化剂为碱或碱金属化合物,但活性和选择性低;后又改用路易斯酸催化剂,主要有 AlCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 ZnCl_4 等^[18-19]。20 世纪 80 年代后,研究人员开发了钛、锡、硅、铝、铁等金属有机化合物催化剂,主要为 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ 、 Bu_2SnO 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 等^[20-23],也包括镧系金属盐催化剂 $\text{La}(\text{OCHMe}_2)_3$ 等^[24]。使用该催化剂体系,可提高产率及选择性,且克服了路易斯酸催化剂腐蚀问题,为该法的工业化奠定了基础。目前工业上采用的均相催化剂主要是钛、锡过渡金属配合物。有机钛和有机锡催化剂对各步反应催化能力不一样,总的来说,在酯交换反应中,有机钛催化剂对催化第一步反应生成 MPC 的效果较好,有机锡对第二步反应生成 DPC 有较好的催化活性。非均相催化剂的活性和选择性一般不如均相催化剂,但催化剂和产物的分离比较容易。从总体上看,均相催化剂的研究比非均相催化剂更成熟一些,但近年来关于非均相催化剂的研究报道日益增多。

近十几年来,国内新建聚碳酸酯生产装置是以碳酸二苯酯为原料。最近报道,日本旭化成(Asahi Kasei)公司与台湾奇美(Chi Mei)公司合作转让给俄罗斯的 PC 技术是以酯交换法生产的碳酸二苯酯为原料;德国 GE 公司与中国石油天然气股份有限公司达成意向协议生产 PC^[25],也是采用酯交换法生产的碳酸二苯酯为原料。

在国家“863”、国家“十一五”支撑项目及中国科学院支持下,中国科学院成都有机化学有限公司近几年对酯交换法合成碳酸二苯酯进行了深入研究,在催化剂、反应工艺和精馏工艺3方面开发了多项核心技术,苯酚单程转化率 $\geq 40\%$ 、碳酸二苯酯选择性 $\geq 99\%$,已申请了11项发明专利。与河北唐山朝阳化工总厂合作进行关键技术的1000 t/a酯交换法合成碳酸二苯酯中试放大研究,为酯交换法的产业化实施打下了良好的基础。

3 聚碳酸酯 PC 清洁生产工艺

目前,国际上PC工业化生产技术主要有3种:光气化界面缩聚法(直接光气法)、酯交换熔融缩聚法(简称间接光气法,也称本体缩聚法)和非光气法。直接光气法以双酚A与光气为原料,在碱性水溶液和二氯甲烷(或二氯乙烷)溶剂中进行界面缩聚反应,所得的PC胶液需洗涤、沉淀、干燥等工序成粉,而且生成的PC胶液的一系列后处理过程繁杂,很容易被外界杂质污染,这对生成过程的全封闭和用作光盘树脂都极为不利,浙江嘉兴日本帝人公司5万 t/a PC装置采用此技术。

间接光气法以双酚A和DPC为原料,在高温、高真空和微量催化剂存在条件下,先酯交换后缩聚,反应后熔体聚合物直接从反应器中压(挤)出成条切粒而成PC树脂,由DPC生产PC这一步是非光气法,但原料DPC是由光气和苯酚(PH)合成,重庆长风化工厂4000 t/a PC装置采用此工艺路线生产。

非光气酯交换缩聚工艺与前述间接光气法酯交换缩聚工艺的不同之处仅在于原料碳酸二苯酯是由DMC与苯酚酯交换制取,特别是影响PC透明的关键技术解决后,产品分子质量和流动性可以适应光盘级PC树脂的要求,其优越性超过了光气法产品。德国拜耳(Bayer)公司已在上海投资建设8万 t/a非光气法聚碳酸酯装置,2006年全部建成投产,采用碳酸二苯酯与双酚A缩聚工艺,原料碳酸二苯酯与双酚A均为进口。

聚碳酸酯的非光气合成法使用双酚A与DPC酯交换熔融法,先制成液状低分子PC预聚体后,再聚合制成高分子PC。非光气法PC工艺是熔融酯交换缩聚法制备聚碳酸酯,其反应过程可分为酯交换阶段和缩聚阶段。熔融酯交换缩聚工艺中最大难点是在反应后期,随着分子质量的增大,反应物系黏度明显增大,使得传热、传质效果下降,因而导致一些副产物的生成,使得聚合产物质量随之下降。因此,

在酯交换和缩聚阶段中采用不同形式的反应器,尤其是在缩聚后期对反应器内部强制混合型搅拌元件的特殊设计成为研究开发的重点。GE公司在日本Chiba树脂厂生产的光学级聚碳酸酯OQ-1020C,其工艺路线可描述为:在釜式反应器中经过一定程度反应后的反应物料,在290℃下依次进入离心薄膜反应器、双轴卧式反应器、双螺杆挤出机,继续进行聚合反应^[26]。拜耳公司^[27-28]在缩聚反应中使用自动清洗高黏度反应器,随着混合机的旋转,产物边界例如结构元件刮刀、支撑元件、轴或壳体通过机械运动的相互结合,极大程度地或完全进行了清洗,生产羟基含量较低、无溶剂低支化度的聚碳酸酯。日本旭化成公司^[29]使用多孔板型导向物下落到反应器中缩聚,可以高速而稳定地制备具有所需恒定分子质量的聚碳酸酯,而对于聚合物不产生变色和异物。

我国在PC生产工艺方面的研究也取得很大进步,天津大学石化中心在连续流动式反应器中获得较高的转化率,除以多段聚合方式代替传统的酯交换法中单釜或双釜聚合方式外,在预聚和缩聚阶段采用不同形式的反应器,必须避免和限制返混,采用卧式转筒搅拌脱气反应器和行星排列转筒、滚搅拌脱气反应器^[30-31],具有挥发面积大、物料成膜、表面更新好、气体易于逸出的特点,该技术成功与否将是解决我国PC技术缩聚后期传热、传质问题的关键。

中国纺织工业设计院等工业性设计院已经具备了设计高分子缩聚工业性生产装置的能力,国内机械加工行业近几年来也取得了突飞猛进的发展,加工能力和加工精度已经能满足非光气法PC生产工艺的要求,应加以充分利用。现在国内与PC生产工艺相似的15万~20万 t/a聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)生产装置的设计和加工已全部实现了国产化,因此采用全部国产化技术建设万吨级非光气法PC生产装置在工程上已具备很好的基础。

目前,我国非光气法生产DMC和PC技术已实现或部分实现工业化,要实现由DMC—DPC—PC整套非光气路线的关键是生产PC的中间体——DPC非光气技术的突破。最近,中国科学院成都有机化学有限公司为晨光化工研究院PC项目开发组提供了非光气法DPC样品,合成的聚碳酸酯产品已经达到国外非光气法同等水平。晨光化工研究院完成1万 t酯交换法生产PC工艺的软件包,这对我国自主开发非光气法PC生产技术的快速发展起到极大的促进作用。

4 结语

综上所述,我国正在开发的从 DMC—DPC—PC 全套非光气法 PC 生产技术不仅符合我国国情,而且符合世界 PC 生产技术向非光气法 PC 生产技术的发展的大方向。该工艺技术应用绿色化学的基本原理,从清洁生产角度出发,用对环境友好的碳酸二甲酯代替光气作原料生产碳酸二苯酯,再用碳酸二苯酯与双酚 A 酯交换生产聚碳酸酯,可真正从源头消除污染,实现聚碳酸酯的清洁生产。

参考文献

- [1] 钱松.聚碳酸酯的国内外市场分析[J].中国石油和化工经济分析,2005,14:45-49.
- [2] 高俊杰,姚洁,王公应.钛酸酯催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换反应研究[J].分子催化,2001(15):21-24.
- [3] 王越,魏晓魏,梅花,等.聚碳酸酯及其中间体的清洁生产工艺[J].合成化学,2001,9(6):483-489.
- [4] 洪定一.“十一五”合成树脂及塑料产业发展趋势[J].中国化工信息,2006(47):4-5.
- [5] 徐维正.帝人实施以中、新为目标的 PC 发展计划[J].精细与专用化学品,2006,14(14):40.
- [6] Mitsubishi Gas Chemical Co(JP). Method for preparing aromatic carbona: EP, 760359[P]. 1997-03-05.
- [7] Romano U. Coal liquefaction catalysis by zinc chloride melts in combination with organic solvents[J]. Ind Eng Chem Prog Res Dev, 1980, 19: 396-403.
- [8] Dow Chemical Co (US). Process of preparing dihydrocarbyl carbonates using a nitrogen-containing coordination compound supported on activated carbon: US, 4625044[P]. 1986-11-25.
- [9] Dow Chemical Co (US). Catalytic vapor phase process for producing dihydrocarbyl carbonates: US, 5004827[P]. 1991-04-02.
- [10] 均华. 甲醇氧化羰化催化剂工业装置建成[J]. 浙江化工, 2006, 37(11):37-38.
- [11] Texaco Inc (US). Process for Co-synthesis of ethylene glycol and DMC: US, 4661609[P]. 1987-04-28.
- [12] Texaco Inc (US). Process for production of ethylene glycol and dimethyl carbonate: US, 4691041[P]. 1987-09-01.
- [13] Texaco Inc (US). Process for cosynthesis of ethylene glycol and dimethyl carbonate: US, 4734518[P]. 1988-03-29.
- [14] 杨吉红.由尿素醇解制碳酸二甲酯新技术千吨级装置经济效益分析[J].化工技术经济,2006,24(9):33-34,40.
- [15] 王辰,薛援.尿素醇解合成碳酸酯类化合物技术进展[J].天然气化工: C1 化学与化工, 2002, 27(6):49-53.
- [16] 章思规.精细有机化学品手册:上册[M].北京:科学出版社, 1992:811.
- [17] 王勇.PC 材料前景广阔[J].化工新型材料, 1998, 26(3):36-37.
- [18] 李光兴,梅付名.Lewis 酸催化酯交换合成碳酸二苯酯研究[J].精细化工, 2000, 20(4):170-172.
- [19] 卢金凤,陆东武.碳酸二苯酯的制备[J].四川化工与腐蚀控制, 2002, 5(3):21-22.
- [20] 梅付名,李光兴. *n*-Bu₂SnO 催化酯交换合成碳酸二苯酯的研究[J].现代化工, 2000, 20(4):29-31.
- [21] 陶昭才,田恒水,王相田,等. Ti(OC₄H₉)₄-PbO 均相催化反应蒸馏合成碳酸二苯酯[J].安徽理工大学学报:自然科学版, 2004, 34(2):71-75.
- [22] 梅付名,李光兴.碳酸二甲酯与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯的热力学性质及均相催化剂[J].合成化学, 2003, 11(4):320-326.
- [23] Mitsubishi Chem Corp(JP). Continuous of preparation of aromatic carbonic: JP, 8188558[P]. 1996-07-23.
- [24] 凯旋先驱. GE 塑料集团与中国石油天然气股份有限公司在华共建聚碳酸酯项目[J].塑料制造, 2006(7):17.
- [25] 成都有机化学所.我国拥有碳酸二苯脂成套清洁技术可提供万吨级工业试验装置完整软件包[J].化工经济技术信息, 2005(12):6-7.
- [26] GE Plastics Japan Ltd. Manufacture of polycarbonate: JP, 05-9287[P]. 1993-01-19.
- [27] Bayer A G. Two-step process for the production of thermoplastic polycarbonate: US, 5767224[P]. 1998-06-16.
- [28] Bayer A G. Process for the manufacture of thermoplastic polycarbonate: US, 5648437[P]. 1997-07-15.
- [29] Asahi Chemical Ind. Process and polymerizer for producing aromatic polycarbonate: US, 6429276[P]. 2000-11-02.
- [30] 天津大学.生产聚碳酸酯的行星排列转筒/滚搅拌脱气反应器:中国, 2479013[P]. 2002-02-27.
- [31] 天津大学.生产聚碳酸酯的卧式单转筒搅拌脱气反应器:中国, 2487736[P]. 2002-04-24. ■

Evonik 工业集团指定美盛沃利工程技术有限公司为在华 EPCM 服务承包商

总部设在德国埃森的 Evonik 工业股份有限公司,已经指定美盛沃利工程技术有限公司(MaisonWorleyParsons)为其在中国上海化学工业区的甲基丙烯酸酯一体化项目提供工程技术、采购和施工管理(EPCM)服务。10月18日,Evonik 工业集团与项目执行方——连云港美盛沃利工程技术有限公司和美盛沃利(MWP)工程技术有限公司签订了协议,位于悉尼的沃利帕森斯(WorleyParsons)工程技术有限公司将为这2家公司提供强大支持。

Evonik 工业集团甲基丙烯酸酯业务部门的负责人 Gregor Hetzke 表示:“奠基仪式 1 个月后签订的这个协议,对于在华业务的强劲增长以及盈利来说,具有里程碑式的意义。我们的合作伙伴都是全球知名企业,美盛沃利(MWP)集团是在中国最有经验的 EPCM 和 EPC 承包商之

一,沃利帕森斯工程集团在国际上也是闻名遐迩。”美盛沃利(MWP)集团将负责从工程详细设计到机械完工的所有工作。相关的 EPCM 将在北京和上海完成。

这一总投资 2.5 亿欧元的一体化项目是迄今为止 Evonik 工业集团在化工业务领域第二大单项投资。除了具有约 10 万 t 的 MMA 年生产能力以外,一体化基地还生产甲基丙烯酸、甲基丙烯酸丁酯及有机玻璃模塑料等特种化学品。由此可为光电子学、涂料和粘合剂产业以及汽车制造领域的客户提供一系列品种齐全的产品,在世界上可谓独树一帜。

Evonik 工业集团凭借这一新的甲基丙烯酸酯生产基地,将继续其在中国的大规模投资。这一处于世界领先水平的工厂计划于 2009 年中期投产,建设周期大约为 2 年。(张鹏)