

非光气法聚碳酸酯生产工艺

Production process of polycarbonate

晏志刚 (中海壳牌石油化工有限公司, 广东 惠州 516086)

Yan Zhigang (CNOOC Petrochemical Co., Ltd., Guangdong Huizhou 516086)

摘要: 对于旭化非光气法 PC 工艺来说, 能够有效减少二氧化碳的排放量, 并且在制备的过程中, 不会形成大量的毒性光气, 不但能够实现对环境的保护, 而且能够形成纯度较高、性能较为理想的聚碳酸酯, 基于此, 本文进行了如下的探究, 以期有关人员提供参考。

关键词: 非光气法; PC; 生产工艺; 二苯基碳酸酯

Abstract: For Xuhua non-optical gas method PC process, it can effectively reduce CO₂ emissions and will not form a large amount of toxic photogas, which can not only realize environmental protection, but also form polycarbonate with high purity and ideal performance. Based on this, this paper makes the following inquiry to provide reference for relevant personnel.

Key words: non-photogas method; PC; production process; diphenyl carbonate

0 引言

对于聚碳酸酯树脂来说, 其属于一种非常重要的工程树脂, 有着一系列突出的优势, 例如耐热性理想、尺寸较为稳定以及有着很强的抗冲击能力, 正是因为具备这些优良性质, 所以有着广泛的用途, 在很多领域都得到了普及, 例如汽车以及电器领域等, 因此针对 PC 的生产工艺, 有必要对其进行探究。

1 光气法概述

对于光气法来说, 又被人们看成表面聚合法, 其中包含两种聚合溶剂, 也就是 CH₂Cl₂ 以及悬浊液, 将双酚以及钠盐当作反应物, 通过和光气开展反应, 从而制备聚碳酸酯 (PC) 的方法。就这一方法而言, 有着诸多方面的缺点, 可在以下方面得到体现: 会利用很多的剧毒光气与二氯甲烷, 后者有着很强的挥发能力, 而且沸点并不高; 需要对很多的化合物进行处理; 当对二氯甲烷进行回收时, 需要投入很大的成本; 存在一些含氯化合物, 会对装置造成很大程度的腐蚀; 在聚碳酸酯树脂中, 往往会残留一些杂质, 例如较为常见的氯。由于存在这些缺点, 从而会给环境带来污染, 提高装置费用, 而且会对产品性能造成不同程度的影响。

2 旭化非光气法 PC 工艺与特征

通常情况下, 对于旭化成非光气法来说, 其原料主要包含三种, 也就是二氧化碳、双酚 A 以及环氧乙烷 (EO), 进一步来制造两种产品, 一是聚碳酸酯树脂, 二是 EMG (也就是一乙二醇), 两种物质都有着很高的纯度。在这一工艺中, 将 CO₂ 进行分解, 碳酸酯结构源于其中的 CO, 而另一个氧原子成为一乙二醇的成分, 由此能够对二氧化碳进行转化, 从而形成相应的塑料产品, 并且首次实现了工业化。该工艺中包含着多种中间产品, 例如较为常见的甲醇 (MeOH), 这些产品有着很高的收率以及选择性, 能够当作原料来使用, 由此

能够达到节约资源的目的, 更为关键的是, 通过这一工艺, 不会形成废弃物以及废水。

3 单体生产工艺

通过二氧化碳、双酚 A 以及环氧乙烷 (EO) 来制备 PC 树脂, 需要可以获取二苯基碳酸酯 (DPC) 制造工艺, 一般情况下, 可以通过以下几步来实现该工艺, 也就是 EC 生产工艺、DEM/MEG 生产工艺以及 DPC 生产工艺, 希望能为有关人员提供参考。公式如下:

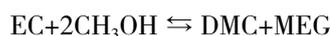


3.1 EC 生产工艺

每年全世界能够产出大量的环氧乙烷, 实施乙烯氧化的方式来制备, 对于 EO 这种物质来讲, 其有着很高的选择性, 而且会产生一定的副产物, 也就是二氧化碳, 通过对二氧化碳的使用, 再添加一定量的环氧乙烷, 就能够形成碳酸乙烯酯 (EC)。

3.2 DEM、MEG 生产工艺

旭化成首次将 EC 以及甲醇当作原料, 并在此基础上对 DMC 以及 MEG 进行生产, 有利于生产出高纯度的产品。就这一工艺来说, 可以实现 99% 的产品收率。公式如下:



基于工艺的改良, 不但研发出了较好的生产工艺, 对于 EG 工艺进行生产时存在的问题, 也能帮助其有效解决。现阶段, 从全球产能情况来看, 其中有关 EG 装置的总产能, 已经大概达到了 1550 万 t/a, 所有在运用 EO 水合法工艺进行生产时, 存在的问题有: 就副产品来说, 其中存在的二甘醇以及三甘醇, 已经超出 10% 的产量, 对 MEG 而言, 其选择性相对较低, 想要收获高纯度的 MEG, 在生产过程中就会使用很多热能, 这样才能实现精馏分离。大部分研究人员都对以上两点展开了深入分析, 想要有效改进生产工艺, 帮助其解决能源以

及资源耗费过大的问题，以及生产成本较高等问题，但是到现在为止都没有达到工业化发展。针对旭化成改良的新工艺，在甲醇没有过多运用的状况下，也可以生产DMC（二甲基碳酸酯）以及MEG（一乙二醇）。同现在使用的水合法工艺进行对比，其不但MEG具有较高的选择性，还能节省很多能源。

3.3 DPC生产工艺

首先将DMC以及PhOH（苯酚）当作反应物，在一定条件下进行酯交换反应，从而产生MPC，在这一反应中，MPC有着很高的选择性；接着利用两分子的MPC，将其当作反应物，发生相应的歧化反应，进而产生二苯基碳酸酯（DPC），这一产品有着很高的选择性。在制备二甲基碳酸酯的过程中，能够多次使用MeOH，而且对于所产生的DMC，也能够重复利用。从本质上来看，这些反应均属于平衡反应，因为平衡常数偏小，故而反应速率较为缓慢，有碍于达到工业化生产的目的。然而在诞生旭化成工艺之后，这一目标得以实现，对于其中的精馏工艺来说，属于PC工艺的根本技术。以学术观点来分析，精馏过程被一系列条件所约束，运用的概率并不大，不过在模拟过程中得到了大力的推广。

由于反应性质的影响，在对DPC进行工业生产时，往往会通过批处理的形式来完成。现阶段，在已经发布的有关DPC的文献，也大部分都是对批处理反应进行论述的。由于旭化成已经申请反应精馏法专利，所以对大部分企业而言，几乎都会在他那里购买专利。在对DPC进行生产时，借助的连续性生产工艺，也是PC非光气法进行生产时，一定会用到的工艺，它还是相关研究人员、承包商以及工程师一起努力的结果。就新DPC工艺来看，不但研发工作获得了成果，还能充分发挥该工艺的良好效果，具备高产性以及高选择性等特征，同时借助该工艺进行生产时，还能帮助处理下述问题：①研发了具备高活性以及高纯度进行DPC生产的催化剂；②借助先进的工程技术手段，比如模拟以及设计，针对反应精馏中存在的不同问题开展研究工作，从而促进反应精馏的成果研发；③在开展不同批处理实验时，还需对使用的实验装置进行确认，检测其多种反应性能，确保实验的顺利开展，尤其是在最初的开发阶段，研究人员、承包商以及工程师都全面分析了上两点内容，同时还进行了多种假设，并开展了多项研究工作，这也在一定程度上促使该工艺取得了较好的成效。

4 聚合物生产工艺

将DPC以及双酚A当作反应物，进而来进行酯交换反应，达到聚碳酸酯工业化生产的目的，从技术的角度上来分析，这存在着很大的难度，不过对于PC聚缩合反应来说，这是不可缺少的步骤。为促进聚碳酸酯的形成，应当基于聚合物溶液，对苯酚进行脱除处理，通过这样的方式，能够得到初级的聚合物产品，通常情况下，其聚合度大概处于10-20的范围。公式如下：



基于此，无论是熔融粘度，还是聚合度，都是相对较低的，故而易于发生反应。实际上，和尼龙等物质进行对比，反应的发生还是有着一定的困难。伴随分子量的持续增长，以及熔融粘度的增强，把苯酚从聚合物中脱离出来，是比较困难的，这也导致聚合不能有效进行。但是对光盘以及工程树脂来说，他们使用的PC，应确保其聚合度在30-60之间，所以应开展后端聚合。在这一过程中，想要减小熔融粘度，还应增加温度，使其达到300度，而且还应该通过粘度较高的真空设备进行搅拌，促进聚合反应。但是却也容易导致以下问题：在搅拌过程中，不但要使用强力马达，还会耗费很多电能；在高温以及高真空的环境下，搅拌设备将对产品造成污染，从而降低产品的性能以及色泽；很难生产出薄膜级PC产品。想要有效解决这些问题，旭化成研发出了第一个无需进行机械搅拌的工艺，它主要是借助重力熔融聚合的方式进行生产的工艺。基于该聚合装置的使用，虽然没有通过机械进行搅拌，但是因为溶液表面进行了更新，也很容易进行聚合反应，从而生产出高色以及物性较好的PC产品。

5 结论

在生产PC产品时，通过对新工艺的使用，不但充分体现出其具备较高的纯度以及性能等特征，对于某些领域而言，该工艺的运用还远超于光气法。将其同光气法进行对比，其优势包括：在生产过程中使用新工艺，可以有效保证产品中不会存在杂质，针对成型的机械来说，不会导致腐蚀问题，另外还能将其当作光盘膜来储存信息。在低聚物中，分子量小于1000的相对来说较少，而且当其成型后，产生的沉淀物也较少，所以能够在一定程度上节省资源及能源。它还有较好的流动性，成型时所需的温度也相对较低。这些优势都能满足绿色发展，以及持续发展的要求。

参考文献：

- [1] 付会娟, 曹欢. 非光气法聚碳酸酯与光气法聚碳酸酯性能差异研究 [J]. 塑料工业, 2020, 48(08): 26-29.
- [2] 殷芳喜, 吕翠英. 非光气法聚碳酸酯的合成方法 [J]. 广州化工, 2017, 45(19): 4-6+28.
- [3] 苏克菊, 余显军. 聚碳酸酯产业和技术路线分析 [J]. 中国氯碱, 2017(03): 43-46.
- [4] 曾毅, 陈学君, 陈彤, 王公应. 非光气法生产聚碳酸酯工业路线研究进展 [J]. 现代化工, 2017(12): 25-28.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 路辛. 非光气法聚碳酸酯生产工艺 [J]. 国际化工信息, 2004(03): 7-9.
- [8] 钱伯章. 壳牌化学公司开发非光气法生产聚碳酸酯 [J]. 化学反应工程与工艺, 2009(5): 451-451.