

Progress in the technology for manufacturing Bisphenol A

Postęp w zakresie technologii produkcji bisfenolu A

DOI: 10.15199/62.2015.5.3

The process for manufg. (p-OHC₆H₄)₂CMe₂ by ion exchange resin-catalyzed condensation of 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.

Na podstawie opublikowanych materiałów przedstawiono rozwój polskiej technologii otrzymywania bisfenolu A. Opracowanie jest częścią ekspertyzy stanowiącej podstawę decyzji inwestycyjnych dotyczących transferu technologii produkcji BPA oraz modernizacji instalacji przemysłowej w skali 70 tys. t/r w ramach kontraktu zawartego między firmą Mexeo i rosyjskim koncernem UPC.

Bisfenol A (BPA) jest zaliczany do grupy ważnych półproduktów współczesnego przetwórstwa chemicznego z uwagi na wielkotonażową skalę produkcji, sukcesywnie poszerzający się obszar zastosowań oraz wzrastający poziom zaawansowania inżynierskiego technologii jego wytwarzania i wymagań jakościowych dla wytwarzanych z niego produktów. Główny kierunek wykorzystania BPA to produkcja nowoczesnych tworzyw sztucznych, w tym poliwęglanów (75% zużycia) i żywic epoksydowych (20% zużycia), stosowanych w budownictwie, przemyśle samochodowym, elektronice i optyce, w których to dziedzinach obserwowany jest dynamiczny wzrost zużycia materiałów polimerowych opartych na BPA¹⁾.

BPA jest otrzymywany w reakcji kondensacji fenolu i acetonu w obecności katalizatorów kwasowych (rys. 1)²⁾. Jako katalizatory syntezy BPA wykorzystuje się obecnie głównie żywice jonowymienne. Ich promotorowanie w sposób istotny zwiększa szybkość i selektywność tej reakcji³⁻⁷⁾.

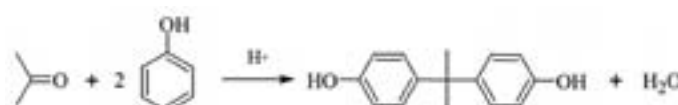


Fig. 1. Synthesis of Bisphenol A

Rys. 1. Synteza bisfenolu A

Światowy rynek BPA

Globalna produkcja BPA osiągnęła już w poprzedniej dekadzie 4,5 mln t/r. Zdecydowana większość produkcji nie trafia na rynek w postaci półproduktu, lecz jest przetwarzana w zintegrowanych procesach do poliwęglanów lub żywic epoksydowych. W skali światowej prognozowany jest stabilny wzrost rynkowego zapotrzebowania na BPA wynoszący 3–6%¹⁾, co oznacza konieczność budowy jednej lub dwóch nowych instalacji rocznie.

Zapotrzebowanie na BPA w Polsce wynosi obecnie ok. 20 tys. t/r. W związku z rozważaną budową nowego kompleksu poliwęglanów przewidyuje się wzrost krajowego popytu na ten półprodukt do 100 tys. t/r.

Polska technologia wytwarzania BPA

Polska technologia wytwarzania BPA została opracowana w latach siedemdziesiątych XX w. w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” (ICSO) w Kędzierzynie-Koźlu. Pracował nad nią zespół naukowców pod kierownictwem dr. inż. Macieja Kiedika. Stworzono nowoczesną i zaawansowaną technologię, która została z sukcesem wdrożona w Zakładach Chemicznych „Blachownia” (ZChB) w 1978 r. Była to jedna z trzech pierwszych na świecie technologii, w których jako katalizator zastosowano żywice jonowymienne. W kolejnych latach technologia ta była sukcesywnie



Dr inż. Maciej KIEDIK w roku 1971 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W latach 1971–2004 pracował w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu na stanowiskach kierownika zespołu bisfenolu A i dyrektora Instytutu. Obecnie kieruje działalnością Mexeo w zakresie rozwoju i wdrożeń nowej technologii Advance BPA. Specjalność – technologia organiczna.

* Autor do korespondencji:

MEXEO Wiesław Hreczuch, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, tel. (77) 487-38-10, fax: (77) 487-38-11, e-mail: maciej.kiedik@mexeo.pl



Mgr inż. Farid AKHMETOV w roku 2002 ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Uniwersytetu Technologicznego w Kazaniu. W latach 2004–2011 pracował w Open Joint Stock Company Kazanorgsintez, w tym na stanowisku głównego inżyniera procesowego w kompleksie BPA (technologia Indemitsu Kosan). W latach 2011–2013 był kierownikiem działu inżynierskiego w Centrum Procesowym SIBUR. Od 2013 r. jest kierownikiem projektu modernizacji instalacji BPA i kumenu z ramienia JSC United Petrochemical Company (Unipet) w Moskwie. Specjalność – technologia organiczna.

rozwijana i doskonalona z wykorzystaniem zdobywanego w ciągu wielu lat doświadczenia z eksploatacji instalacji przemysłowej. Zespół kluczowych specjalistów w tym zakresie tworzyli wówczas naukowcy i projektanci z ICSO oraz technolodzy ZChB. W efekcie opracowano proces, który jakością stosowanych rozwiązań dorównywał technologiom oferowanym przez światowych liderów. Dzięki temu polska technologia mogła stać się przedmiotem ośmiu kontraktów eksportowych⁸⁻²⁶.

Z biegiem czasu polska technologia traciła ekonomiczną konkurencyjność ze względu na zbyt dużą energochłonność. Wobec stałego wzrostu znaczenia wskaźników energetycznych w ogólnej ocenie efektywności procesów wytwórczych wpłynęło to w znaczący sposób na spadek konkurencyjności tego rozwiązania. W związku z tym w 2004 r. w ICSO rozpoczęto prace podstawowe nad nową, alternatywną technologią wytwarzania BPA²⁷⁻²⁹. Prace te oparto na 2 patentach krajowych i międzynarodowych^{27, 29}.

Niezależnie od tych działań w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (IMPIB) w Toruniu (w ścisłej współpracy z przedsiębiorstwem innowacyjno-wdrożeniowym Mexeo z Kędzierzyna-Koźła) podjęto prace nad udoskonaleniem starej technologii ICSO³⁰⁻⁴¹. Ta zmodernizowana technologia jest oferowana obecnie na rynku międzynarodowym przez firmę Mexeo i podlega międzynarodowej ochronie patentowej^{36, 41}. W 2014 r. podpisano pierwszy kontrakt na eksport licencji na technologię Mexeo oraz na dostawę dokumentacji i usług technicznych dla jednostki produkcyjnej BPA w skali 70 tys. t/r.

Celem artykułu było pokazanie zalet nowej technologii wytwarzania BPA. Analizę porównawczą dwóch nowych polskich procesów otrzymywania BPA przeprowadzono na podstawie dostępnych materiałów i danych, przy czym konkurencyjny proces ICSO analizowano wyłącznie na podstawie opublikowanych opisów patentowych^{27, 29}, zawierających szczegółowy opis technologii wraz z pełnymi składami głównych strumieni procesowych. Opracowanie jest fragmentem ekspertyzy stanowiącej podstawę decyzji inwestycyjnej rosyjskiego koncernu UPC (Unipek), dotyczącej zakupu licencji na technologię wytwarzania BPA. Jednym z obszarów działalności UPC w pionie chemii jest produkcja BPA w zakładzie o zdolności produkcyjnej ok. 60 tys. t/r, w którym stosowana jest przestarzała technologia produkcji oparta na homogenicznym katalizatorze kwasowym (HCl). Podstawowym mankamentem tej technologii jest brak możliwości otrzymywania produktu o najwyższej czystości oraz wysokie wskaźniki zużycia surowców i energii na jednostkę produkcji. W rezultacie efektywność ekonomiczna produkcji jest niezadowalająca.

Koncern UPC w 2013 r. podjął starania zmierzające do rozpoznania możliwości modernizacji instalacji z wykorzystaniem dostępnych nowoczesnych technologii. W kręgu zainteresowania koncernu znalazły się dwie polskie technologie otrzymywania BPA. Dokonano analizy porównawczej rozwiązań, wykorzystując dostępne informacje literaturowe (patenty, publikacje).

Technologia Mexeo

Kluczowym węzłem w technologii Mexeo jest węzeł syntezy BPA i przegrupowania produktów ubocznych w kierunku

pożądanego izomeru (*p,p'*-BPA). Węzeł ten w głównej mierze decyduje o jednostkowych wskaźnikach zużycia surowców (selektywność reakcji) i energii (przyrost stężenia BPA w mieszaninie poreakcyjnej) oraz znacząco wpływa na czystość i barwę produktu. Wprowadzone w węzle syntezy zmiany inżynierskie i technologiczne oraz zastosowanie katalizatora zawierającego chemicznie związany promotor (2,2-dimetylo-1,3-tiazolidyna) spowodowały, że uzyskano w reakcji znacznie większy przyrost stężenia BPA (o ponad 15%), co umożliwiło obniżenie zużycia energii niezbędnej do wydzielenia i oczyszczenia produktu końcowego^{36, 41}. Dzięki wprowadzonym udoskonaleniom stworzono warunki do zmniejszenia wartości jednostkowych wskaźników zużycia energii o co najmniej 40%, dorównując tym samym najbardziej zaawansowanym na świecie procesom konkurencyjnym.

Opracowano też i zweryfikowano w warunkach przemysłowych kolejne udoskonalenia w węzłach syntezy BPA, izomeryzacji i przegrupowania produktów ubocznych, odwadniania ługów pokryształacyjnych i odzysku fenolu ze ścieków, które w istotny sposób wpływają na poprawę wskaźników zużycia surowców i energii oraz wzrost wydajności procesu. Osiągnięty poziom zaawansowania udoskonalonej technologii BPA umożliwił uzyskanie przewagi konkurencyjnej na międzynarodowym rynku technologii. Kluczowe elementy udoskonalonej technologii stanowiły podstawę do uzyskania praw do ochrony patentowej nowego procesu w skali globalnej.

W technologii Mexeo zastosowano innowacyjny i sprawdzony w testach w skali przemysłowej sposób prowadzenia reakcji w jednym reaktorze wypełnionym złożem żywicy jonowymiennej z chemicznie związanym promotorem katalizatora^{36, 41}. Reaktor syntezy BPA jest podzielony na strefy reakcyjne poprzez zastosowanie filtracyjnych dysz szczelinowych, zlokalizowanych na kilku poziomach złoża katalizatora jonitowego. Rozwiązanie to zapewnia efektywny odbiór ciepła reakcji egzotermicznej biegnącej w poszczególnych strefach reakcyjnych oraz regulację stosunku molowego fenolu do acetonu (rys. 2). Istotnym rozwiązaniem z punktu widzenia efektywności procesu jest zastosowanie zawrotowego strumienia fenolowego, zawierającego odpowiednio wysokie stężenie izomerów i innych produktów ubocznych, jako wsadu do reaktora^{36, 41, 42}, po uprzednim przegrupowaniu i izomeryzacji tych składników. W celu zamierzonego zwiększenia efektywności pracy węzła syntezy, w strumieniu zasilającym utrzymuje się stałe stężenie izomeru *o,p*-BPA (ok. 4%) oraz wszystkich produktów ubocznych (ok. 8%). Zabieg ten pozwala osiągnąć stosunkowo dużą stabilność selektywności procesu katalizacyjnego, pomimo sukcesywnego, nieuniknionego spadku selektywności katalizatora promotorowanego wraz z jego stopniową dezaktywacją w trakcie eksploatacji.

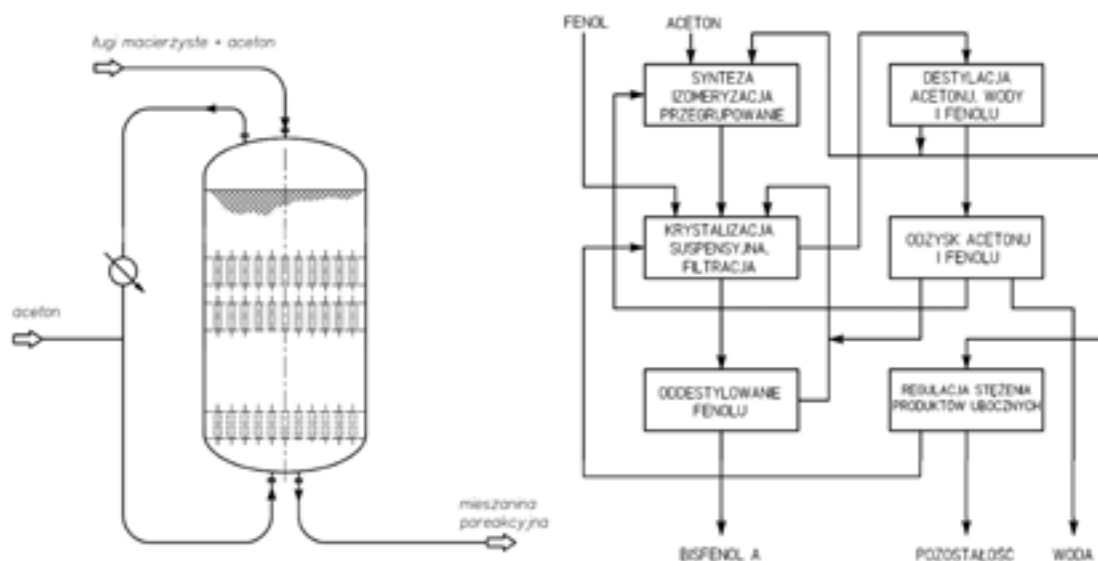
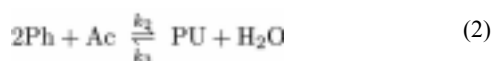


Fig. 2. Reactor and flow sheet of the process for manufacturing Bisphenol A

Rys. 2. Reaktor oraz schemat blokowy otrzymywania bisfenolu A

W reaktorze typu zbiornikowego z jednokierunkowym przepływem mieszaniny reakcyjnej, wypełnionym złożem żywicy jonowymiennnej, w którym ok. 20% grup funkcyjnych (-SO₃H) zostało zubożonych za pomocą 2,2-dimetylotiazolidyny lub cysteaminy, dezaktywacja promotora w złożu postępuje warstwowo. W wyniku takiego mechanizmu dezaktywacji w górnej części złoża znajduje się praktycznie niepromotorowany kationit o małej zawartości aktywnych grup kwasowych, charakteryzujący się kilkakrotnie mniejszą wydajnością i selektywnością poniżej 90%. Z tego powodu średnia selektywność katalizatora zmniejsza się w trakcie eksploatacji z początkowych 98% do poniżej 94%. Opracowane rozwiązanie kompensuje tę stratę, umożliwiając utrzymanie stabilnych parametrów wydajności i selektywności procesu.

Efekt ten znajduje uzasadnienie na gruncie kinetycznym. Przyjmując, że na proces syntezy BPA składają się równoległe reakcje tworzenia BPA oraz produktów ubocznych, zachodzące przemiany można zapisać w postaci równań (1) i (2):



w których Ph oznacza fenol, Ac aceton, PU produkty uboczne, a k_1 , k_2 i k_3 odpowiednie stałe szybkości reakcji, s⁻¹. Ogólne równania definiujące szybkość reakcji (1) i (2) w warunkach znacznego nadmiaru fenolu względem acetonu można opisać równaniami (3) i (4):

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

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

w których r_1 oznacza szybkość reakcji (1), s⁻¹, r_2 szybkość reakcji (2), s⁻¹, x_{Ac} ułamek molowy acetonu w mieszaninie reakcyjnej, kmol/kmol, a x_{PU} ułamek molowy produktu ubocznego w mieszaninie reakcyjnej, kmol/kmol. Przyjmując selektywność chwilową procesu tworzenia produktu P zgodnie z równaniem definicyjnym (5)⁽⁴³⁾:

$$S_p \stackrel{def}{=} \frac{r_p / v_p}{-r_A / v_A} \quad (5)$$

w którym r_p oznacza szybkość reakcji konwersji substratu A do produktu P , r_A szybkość przereagowania substratu A , a v_p i v_A odpowiednie współczynniki stechiometryczne, to równanie opisujące selektywność tworzenia BPA w procesie określonym reakcjami (1) i (2) przyjmie postać (6):

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

Analiza wyrażenia znajdującego się po prawej stronie równania (6) prowadzi do wniosku, że wzrost zawartości produktu ubocznego w mieszaninie reakcyjnej będzie prowadził do wzrostu selektywności procesu tworzenia BPA. W warunkach ruchu reaktora przemysłowego efekt ten jawi się pod postacią kompensacji niekorzystnych skutków naturalnego spadku selektywności katalizatora, w wyniku czego pożądana wysoka selektywność procesu katalitycznego utrzymuje się na stałym poziomie. Z tych względów w procesie Mexeo, podobnie jak w innych znanych technologiach⁽⁴²⁾, w celu ustabilizowania selektywności na odpowiednio wysokim poziomie stosuje się zasilanie reaktora strumieniem fenolowym zawierającym w swoim składzie zbliżone do równowagowych stężenia izomerów i innych produktów ubocznych.

W efekcie innowacyjny węzeł syntezy i przegrupowania wg technologii Mexeo pozwala uzyskiwać, z dużą wydajnością oraz wysoką i stabilną selektywnością (ok. 98%), przyrost stężenia BPA w reakcji powyżej 15%, tworząc na wylocie reaktora strumień

o zawartości BPA do 27%. Ponadto, opierając się na wieloletnich doświadczeniach z eksploatacji instalacji przemysłowych, mieszaninę opuszczającą reaktor syntezy BPA przepuszcza się przez system filtrów mechanicznych w celu zabezpieczenia przed awaryjnym przedostaniem się niewielkich ilości pyłu i pokruszonych ziaren kationitu do strefy wysokich temperatur. Następnie strumień ten przepływa przez filtr wypełniony anionitem w celu usunięcia ewentualnych związków kwaśnych pochodzących z kationitu, które również w strefie wysokich temperatur mogłyby powodować procesy rozkładowe z utworzeniem szkodliwych zanieczyszczeń z jednoczesnym pogorszeniem barwy produktu.

W skład węzła reakcyjnego wchodzi kilka reaktorów, z których jeden stanowi rezerwę produkcyjną oraz służy rotacyjnie do przygotowania wsadu świeżego promotorowanego katalizatora przed włączeniem do ruchu w miejsce wyłączanego reaktora ze zużytym złożem. Dzięki temu proces produkcyjny jest prowadzony bez przerw na wymianę zużytego katalizatora, a instalacja pracuje z założoną wydajnością przez cały okres eksploatacji.

Technologia porównawcza

Według procesu konkurencyjnego syntezę prowadzi się w kaskadowym trzystopniowym układzie reakcyjnym z katalizatorem jonitowym, w którym 20,2% grup sulfonowych kationitu zostało zmodyfikowanych 2,2-dimetylotiazolidyną^(27,29). W I stopniu syntezy roztwór acetonu (2,72%) w fenolu kontaktuje się z katalizatorem jonowymiennym. Następnie mieszanina poreakcyjna (schładzana w przepływowym wymienniku ciepła) jest uzupełniana acetonem do stężenia 2,54%⁽²⁷⁾. W II stopniu syntezy roztwór acetonu, fenolu i produktów ich kondensacji ponownie kontaktuje się z katalizatorem jonitowym, w wyniku czego zawartość izomeru *p,p'*-BPA wzrasta do 12,5%. Mieszaninę poreakcyjną z II stopnia syntezy łączy się następnie z ługami z krystalizacji rozpuszczalnikowej adduktu BPA-fenol w proporcji 1,0:1,3. Jednorodny roztwór ługów pokryształacyjnych oraz roztworu po II stopniu syntezy schładza się do 57°C, po czym dodaje aceton do zawartości 2,7%. Następnie strumień ten kontaktuje się z katalizatorem jonitowym w III stopniu syntezy. W wyniku kondensacji acetonu z fenolem w III stopniu syntezy na wyjściu z reaktora otrzymywany jest roztwór zawierający m.in. 17% *p,p'*-BPA i 0,93% *o,p*-BPA. Roztwór opuszczający wielostopniowy układ reakcyjny sączy się przez siatkę filtracyjną 100 mesh i zatęża przez odparowanie wody, acetonu i części fenolu w temp. 125–130°C i pod ciśnieniem 50 mm Hg, uzyskując wywar zawierający 21,19% *p,p'*-BPA i 1,18 *o,p*-BPA.

Schemat otrzymywania BPA wg tej technologii⁽²⁹⁾ przedstawiono na rys. 3.

Zalety procesu Mexeo

Podstawowe wskaźniki materiałowe i energetyczne procesów otrzymywania BPA przedstawiono w tabeli 1. Nowe technologie oferują znaczną poprawę czystości produktu w stosunku do wcześniejszych procesów dzięki zastosowaniu krystalizacji frakcjonowanej, co jednak niekorzystnie wpływa na koszty inwestycyjne i zwiększa zużycie energii. Powszechnie akceptowalnym standardem czystości BPA jest jednak poziom 99,93%, który jest uzyskiwany za pomocą krystalizacji suspensyjnej. Takie rozwiązanie jest również oferowane opcjonalnie w technologii Mexeo. Obie technologie gwarantują też identyczną barwę produktu na poziomie 5 APHA (skala American Public Health Association). W obydwu technologiach zmniejszono też zużycie acetonu w stosunku do wcześniejszej technologii, do 0,265 t/t BPA.

Kluczowym wskaźnikiem surowcowym decydującym o efektywności ekonomicznej procesu jest zużycie fenolu. Tu przewaga leży po stronie technologii Mexeo (0,836t/t BPA wobec 8,47 t/t BPA).

Dzięki zwiększeniu selektywności reakcji kondensacji, osiągniętemu w wyniku zasilania reaktorów syntezy oraz izomeryza-

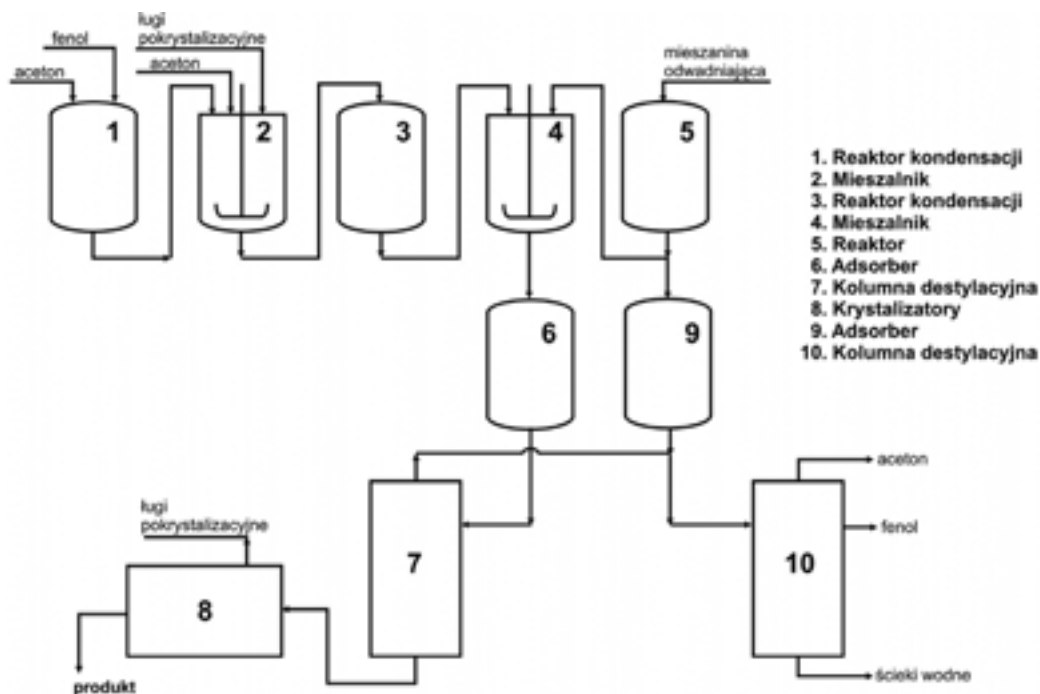


Fig. 3. Flow sheet of the process according to²⁹⁾

Rys. 3. Schemat ogólny węzła syntezy wg²⁹⁾

Table 1. Comparison of various processes for manufacturing Bisphenol A

Tabela 1. Porównanie różnych procesów produkcji BPA

Parametr	Czystość, %	Zużycie acetonu, maks. t/t	Zużycie fenolu, maks. t/t	Przyrost stężenia BPA, %	Zużycie energii, maks. GJ/t
Stara polska technologia	99,9	0,275	0,860	10	12,5
Technologia Mexeo	99,98	0,265	0,836	17	7
Technologia porównawcza ^{27, 29)}	99,99	0,265	0,847	10	b.d.

b.d. – brak danych

cji i przegrupowania strumieniem fenolu zawierającym produkty uboczne na poziomie zbliżonym do równowagowego, w procesie Mexeo strumień na wyjściu reaktora zawiera aż 27% BPA, podczas gdy w technologii porównawczej stężenie to wynosi 17%. Rzutuje to na zmniejszenie zużycia energii w kolejnych etapach wydzielenia i oczyszczania produktu, dzięki zmniejszeniu ilości cyrkulujących roztworów fenolowych (zwanymi macierzystymi). W ślad za tym idzie zmniejszenie ilości zużycia pary, wody chłodzącej i energii elektrycznej, głównie w węzłach osuszania ługów i regeneracji fenolu. Odpowiednie zmniejszenie zużycia energii uzyskano również w węzle krystalizacji. Wyniki parametrycznej symulacji zmian tych wskaźników w zależności od przyrostu stężenia BPA oraz sumarycznego stężenia BPA w strumieniu produktu przedstawiono w tabeli 2.

Prowadzenie syntezy BPA w obecności strumienia izomerów i innych produktów ubocznych, występujących na stosunkowo wysokim, stałym poziomie stężeń wynikającym z kinetyki procesu ciągłego prowadzonego w warunkach stacjonarnych, umożliwia ograniczenie powstawania produktów ubocznych oraz utrzymanie wysokiej selektywności reakcji wynoszącej ok. 98% w ciągu prawie całego okresu eksploatacji katalizatora, a z uwzględnieniem izomeryzacji i przegrupowania prawie 99%.

W procesie porównawczym wg cytowanego opisu patentowego²⁷⁾ produkty uboczne we wsadach na I, II i III stopień syntezy występują w stężeniach odpowiednio 0; 0,32 i 1,31%. Dlatego też w jednym

z patentów²⁹⁾ zaproponowano dodatkową izomeryzację i przegrupowanie produktów ubocznych do *p,p'*-BPA w celu zwiększenia selektywności procesu. Z przedstawionego tam bilansu wynika jednak, że wsad do tego węzła zawiera 2,21% *o,p*-BPA i 2,92% wszystkich produktów ubocznych, znacznie poniżej ich poziomów równowagowych (odpowiednio ok. 4% i ok. 8%).

Jeśli oczekiwane stężenie BPA w końcowej mieszaninie poreakcyjnej opuszczającej reaktor III stopnia wynosi 17%, to odpowiada to bilansowemu przyrostowi stężenia o ok. 10%. Wydzielanie BPA z tak ubogiej w produkt mieszaniny wymaga dużego zużycia energii w procesie. Z przeprowadzonego bilansowego porównania obu procesów w skali 70 tys. t/r, z których w pierwszym przyrost zawartości BPA w reakcji wynosi 17% (proces Mexeo), a w drugim ok. 10% (proces porównawczy) wynika, że strumienie mieszaniny

reakcyjnej mają natężenia 51,5 t/h i 87,5 t/h. Oznacza to, że ilość energii cieplnej zużytej na podgrzanie, destylacyjne odwodnienie i regenerację fenolu w drugim przypadku będzie aż o 70% większa. Podobnie w drugim przypadku o 70% większe będzie w tych węzłach zużycie wody chłodzącej do odbioru ciepła oraz energii elektrycznej (pompy).

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

Tabela 2. Parametryczna symulacja wskaźników energetycznych procesów syntezy BPA w zależności od stężenia produktu w strumieniu poreakcyjnym, skala produkcji 70 Gg/r (8,75 Mg/h)

Parametr	Jednostka	Technologia Mexeo (Advance BPA) ³⁰⁻⁴¹⁾	Technologia porównawcza ^{27, 29)}
Przyrost zawartości BPA w węźle syntezy	%	17	10
Ilość mieszaniny poreakcyjnej	Mg/h	51,5	87,5
Energia cieplna na osuszanie ługów	MJ/h	1 310	2 230
Energia cieplna na regenerację fenolu	MJ/h	2 080	3 540
Łączne zużycie ciepła na osuszanie i regenerację	MJ/h	3 400	5 770
Łączne zużycie ciepła w przeliczeniu na parę 10 bar	kg/g	1 700	2 900
Zużycie wody na odebranie ww. ilości ciepła	m ³ /h	100	170
Wskaźnik zmiany zużycia energii	%	100	170

Wysokie stężenie produktu na wylocie z reaktora w technologii Mexeo wynoszące do 27% jednoznacznie różnicuje porównywane węzły syntezy na korzyść technologii Mexeo pod względem energochłonności. Jest to jedno z podstawowych kryteriów oceny na rynku technologii wytwarzania BPA i przy wielkiej konkurencyjności cenowej rzutuje ono na rentowność produkcji.

W procesie porównawczym w 2012 r. wprowadzono dwa dodatkowe udoskonalenia²⁹⁾, polegające na skierowaniu całości mieszaniny poreakcyjnej na złożo „stabilizatora”, którym w istocie jest anionit oraz okresowe „odwodnienie” katalizatora jonitowego. Wprowadzenie do procesu operacji kontaktowania mieszaniny poreakcyjnej ze złożem anionitu (nazywanego przez autorów „stabilizatorem”) przed wprowadzeniem do strefy wysokich temperatur jest słuszne. Zabieg ten był już stosowany od ponad 20 lat we wcześniejszych instalacjach referencyjnych pracujących wg „starej” polskiej technologii. Podobnie jak znane i stosowane od wielu lat było okresowe przemywanie eksploatowanego złoża katalizatora jonitowego strumieniami fenolowymi. Zasadniczym celem tej operacji nie jest jednak odwadnianie, lecz usunięcie nadmiaru zgromadzonych w złożu ciężkich produktów ubocznych, które obniżają wydajność reaktora w instalacji referencyjnej.

Kaskadowy system pracy reaktorów połączonych szeregowo wymaga co 1,5 roku zatrzymywania całej instalacji i okresowej dość długotrwałej wymiany dezaktywującego się złoża katalizatora. Jest to operacja wymiennie obniżająca realną wydajność i rentowność eksploatowanej instalacji. Budowanie i utrzymywanie ruchu równoległego, rotacyjnego węzła syntezy w układzie kaskadowym nie wydaje się również racjonalne ekonomicznie, zarówno z uwagi na nadmierne koszty inwestycyjne, jak i eksploatacyjne. W warunkach równoległe pracujących reaktorów wg technologii Mexeo okresowa wymiana złoża katalizatora odbywa się sukcesywnie i bezkolizyjnie poprzez wykorzystanie rezerwy rotacyjnej w postaci jednego dodatkowego reaktora. Ponadto, możliwością przesunięcia w fazie wypełniania kolejnych reaktorów jest dodatkowo korzystna dla nieprzerwanej, stabilnej pracy całego węzła syntezy. Stanowi to również dodatkowe zabezpieczenie na wypadek awaryjnego przestoju jednego z reaktorów, umożliwiające jego naprawę przy nieprzerwanym ruchu instalacji.

Podsumowanie

Decydujący zakres innowacji znajdujący się w obszarze pracy badawczej twórców technologii wytwarzania BPA stanowi węzeł syntezy. Wiele kluczowych aparatów pozostałych węzłów technologicznych, w tym metody wydzielenia produktu, pozyskuje się od wyspecjalizowanych dostawców zewnętrznych, co stanowi dziedzinę opcjonalnego doboru. Ich najkorzystniejsze powiązanie ponownie znajduje się w kompetencji twórców technologii, wpływając na ogólną charakterystykę wskaźników ekonomicznych i oczekiwanej jakości produktu. Dlatego zagadnienia projektowe dotyczące tak złożonego i zaawansowanego technicznie procesu technologicznego powinny być podejmowane przy współpracy ze specjalistami dysponującymi praktyczną wiedzą zdobytą podczas eksploatacji i udoskonalenia instalacji przemysłowych.

Firma Mexeo przy opracowywaniu swojej technologii i wykonywaniu dokumentacji technicznej zatrudnia większość kluczowych specjalistów (technologów, projektantów, analityków i służb nadzoru nad produkcją) doświadczonych w uruchamianiu i eksploatacji instalacji przemysłowych BPA w Polsce i za granicą.

Otrzymano: 30-03-2015

Część prac opisanych w artykule była dofinansowana ze środków programów badawczych Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

1. Anonim, Bisphenol A. World market outlook and forecast. Merchant Research & Consulting Ltd., maj 2009.
2. P. Dianin, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obsh.* 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, *Badania nad otrzymywaniem p,p-dwufenylopropanu przy użyciu wymiennicy jonowych jako katalizatorów*, praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1978.
7. D.B. Luten, S. Ballard, C.G. Schwarzem, *Pat. USA* 2602821 (1953); *Pat. kanad.* CA 47, 7544 (1953).
8. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 107840 (1977).
9. M. Kiedik, E. Grzywa i in., *Pat. pol.* 113641 (1977).
10. M. Kiedik, E. Grzywa i in., *Pat. pol.* 115709 (1977).
11. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 124542 (1978).
12. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 123971 (1979).
13. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 130206 (1980).
14. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 153148 (1987).
15. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 153149 (1987).
16. M. Kiedik, E. Grzywa i in., *Pat. pol.* 153396 (1987).
17. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 164289 (1990).
18. J. Kołt, M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 168654 (1992).
19. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 169996 (1993).
20. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 181992 (1995).
21. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 182008 (1995).
22. M. Kiedik, E. Grzywa i in., *Pat. pol.* 183597 (1996).
23. M. Kiedik i in., *Zgl. pat. pol.* P-323110 (1997).
24. J. Kołt, M. Kiedik i in., *Zgl. pat. pol.* P-328836 (1998).
25. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 189401 (1998).
26. M. Kiedik i in., *Pat. pol.* 189400 (1998).
27. B. Tkacz i in., *Pat. pol.* 210812 (2007).
28. A. Krueger, B. Tkacz, *Przem. Chem.* 2013, **92**, nr 2, 148.
29. T. Rdesińska-Ćwik i in., *Pat. pol.* 217484 (2012).
30. M. Kiedik, E. Grzywa, A. Chruściel, *Przem. Chem.* 2007, **86**, nr 1, 29.
31. M. Kiedik, A. Chruściel, A. Sokolowski, *Przem. Chem.* 2008, **87**, nr 9, 969.
32. M. Kiedik, S. Kubica, W. Hreczuch, A. Basta, *Przem. Chem.* 2012, **91**, nr 8, 1558.
33. M. Kiedik, *Badania i opracowanie energooszczędnego procesu otrzymywania Bisfenolu A*. Projekt badawczy rozwojowy nr R05 007 02, 2007–2009.
34. M. Kiedik i in., *Pat. europ.* EP 1809589 (2005).
35. M. Kiedik i in., *Zgl. pat. europ.* EP 2090562 A1 (2008).
36. M. Kiedik i in., *Zgl. pat. pol.* PCT/PL2011/000010 (2011).
37. M. Kiedik, A. Chruściel, A. Sokolowski, *Program kompleksowych udoskonaleń procesu technologicznego wytwarzania bisfenolu A w PCC Synteza SA*, praca niepublikowana, 2008.
38. M. Kiedik i in., *Sprawozdanie z przebiegu nadzoru autorskiego pt. Wdrożenie programu kompleksowych udoskonaleń procesu technologicznego wytwarzania bisfenolu A w PCC Synteza SA*, praca niepublikowana, 2009.
39. M. Kiedik, A. Chruściel, A. Sokolowski, *Nowe inicjatywy organizacyjne i technologiczne w zakresie chemii przemysłowej. „Innowacja techniczna zamiast inwestycji. Bezinwestycyjne wdrożenie nowego energooszczędnego procesu otrzymywania bisfenolu A w PCC Synteza”*, Politechnika Opolska, 2009.
40. M. Kiedik, S. Kubica, W. Hreczuch, A. Chruściel, VII Kongres Technologii Chemicznej w Krakowie, lipiec 2012 r.
41. M. Kiedik i in., *Zgl. pat. pol.* P.349079 (2013).
42. Materiały informacyjno-ofertowe o procesie Dow/Kellog (niepublikowane).
43. F. Helfferich, *Kinetics of multistep reactions*, Elsevier, Amsterdam 2004.