Терефталевая кислота: теперь и в России

В Башкирии запущено первое отечественное производство терефталевой кислоты, используемой для производства полиэтилентерефталата

Ольга Ашпина

Получение и области применения

Терефталевая кислота (ТФК) в основном используется для синтеза полиэтилентерефталата — полиэфира, применяемого в производстве текстильных полиэфирных волокон, упаковочных материалов, в том числе для пищевой промышленности, радиодеталей, химического оборудования.

Терефталевая кислота

Терефталевая кислота — п-$C_6H_4(COOH)_2$ Дикарбоновая кислота ароматического ряда. Высокоплавкое, кристаллическое вещество, сырье в производстве полиэфиров, лекарственных средств, красителей. Большое значение имеют эфиры ТФК – диэтилтерефталат. Эфиры бензол карбоновых кислот взаимодействуют с этиленгликолем (катализаторы кислоты и основания) с образованием полиэфиров. Получают ТФК жидкофазным окислением параксилола.

ТФК получают методом жидкофазного окисления параксилола кислородом воздуха в присутствии катализаторов — ацетатов, солей или эфиров уксусной кислоты. Жидкофазный катализ протекает в реакторе барботажного типа при температуре 190 °С и давлении 9–11 кг/см^2. Окисление параксилола проходит с сохранением бензольного кольца по атому углерода алкильной группы, однако процесс идет в несколько стадий, через образование толуилового альдегида, толуиловой кислоты и карбоксибензальдегида — продуктов промежуточного окисления. Поэтому для получения чистой терефталевой кислоты необходима стадия очистки методом гидрирования на катализаторе Pd/C (см. рис. 1).

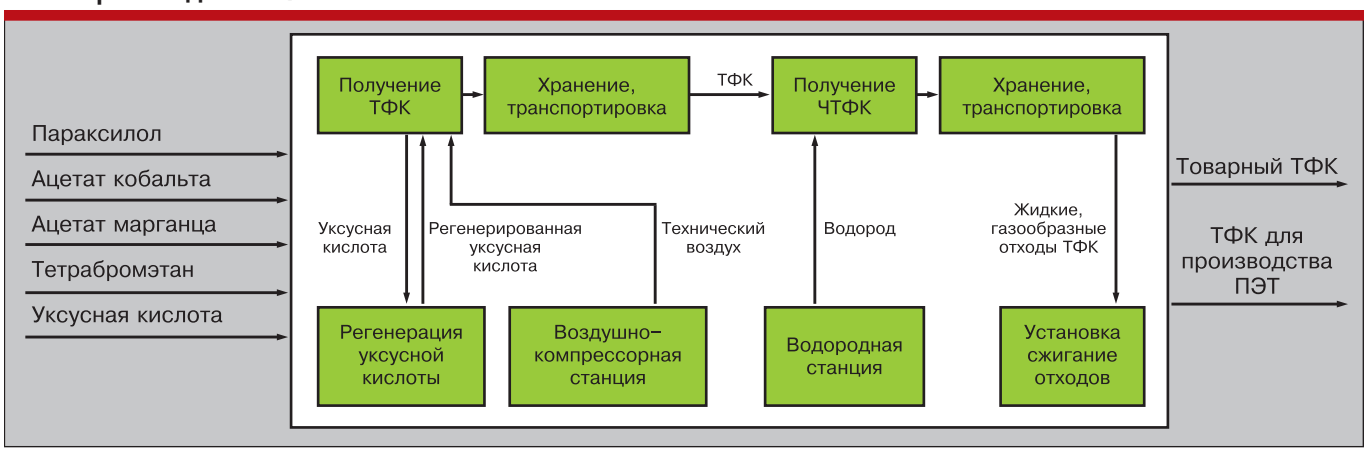
Полиэтилентерефталат получают в результате поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой. Для получения ПЭТФ пищевого назначения большое значение имеет содержание в ТФК примесей — продуктов неполного окисления параксилола. Схема производства ПЭТФ представлена на рис. 2.

Обзор рынка ТФК и ПЭТФ

Рынок терефталевой кислоты, используемой в производстве продукции на основе полиэтилентерефталата — один из наиболее динамично развивающихся. Объемы производства ТФК определяются в основном спросом со стороны производителей полиэфирной продукции. Основные производители терефталевой кислоты и ПЭТФ представлены в табл. 1 и 2.

Согласно данным британской компании PCI, в 2004 году мировой объем производства полиэфирной продукции составил 38,3 млн тонн, к 2008 году он увеличится до 51,5 млн тонн/год, прирост составит 34,4 %, что повлечет за собой и рост объемов производства ТФК. При этом львиная доля полиэфирной продукции будет производится в странах

Рис 1. Производство ТФК



«Полиэф»

Азии. В 2008 году доля этого региона составит около 70 % от мирового объема. Среди бесспорных лидеров — Китай. Объем производства полиэфирных волокон там достигнет уровня в 17 млн тонн в год, что составит 38 % от мирового объема. Страны Европы и Америки в сумме займут лишь 24–25 % объема общего рынка.

В 2004 году мировой спрос на ТФК опережал темпы прироста мощностей, дефицит составлял порядка 0,5 млн тонн в год. В 2005 году, по данным американской компании CMAI, эти показатели практически сравнялись. Мощности по производству ТФК в мире достигли уровня 34 млн тонн в год, а объемы потребления и производства составили по 29,7 млн тонн в год.

Однако многие страны испытывали дефицит ТФК. Так, Китай, несмотря на увеличение загрузки мощностей и ввода в эксплуатацию новых, по-прежнему остается одним из основных импортеров терефталевой кислоты. В Западной Европе и Северной Америке объемы производства пока превышают спрос. В Северной Америке объем потребления в 2005 году достиг уровня в 4,1 млн тонн, а в Западной Европе, включая Турцию, — 2,7 млн тонн.

Прогноз и структура потребления

В 2006 году, согласно прогнозу CMAI, спрос на ТФК в мире продолжит свой рост, но будет существенно различаться в зависимости от региона. Повышенный спрос по-прежнему будет наблюдаться в Азиатском регионе, где производство полиэфирных волокон и нитей постоянно увеличивается. При этом спрос на ПЭТ пищевого назначения будет ниже по сравнению со спросом продукта на полиэтилентерефталат для производства волокон и нитей. В отличие от Азии в Европе и Америке объем производства ПЭТ пищевого назначения (особенно бутылочного) будет явно превалировать.

В 2006 году основным мировым импортером ТФК останется Азия, а именно Китай. В связи с бурным развитием полиэфирной индустрии Китаю в период с 2004 по 2008 гг. дополнительно потребуется около 8,5 млн тонн ТФК, и ежегодный импорт терефталевой кислоты в Китай превысит 6 млн тонн. Объемы производства ПЭТ в Азии в 2006 году составят около половины мирового рынка.

В странах Америки и Европы произ- ▶

Существующая потребность в пищевом полиэтилентерефталате России и стран СНГ оценивается более чем в 550 тыс. тонн в год.

Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат — $[-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-OCO-]_n$ Синтетический полимер, продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой. Твердое бесцветное вещество. Прозрачен, износостоек, хороший диэлектрик. Применяется главным образом в производстве полиэфирного волокна, а также пленок, радиодеталей, химического оборудования.

Рис 2. Производство ПЭТФ

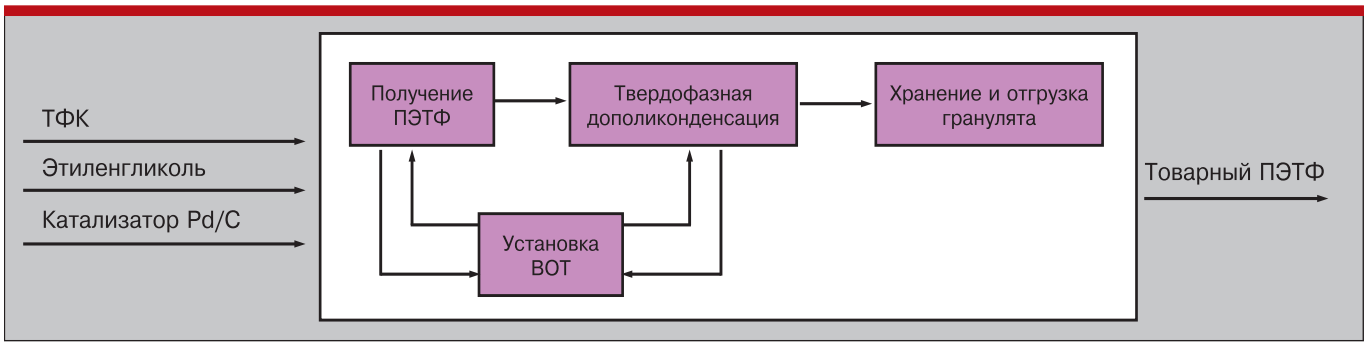


Таблица 1. Мировые производители ПЭТФ

Производители ПЭТФ	Страны	Мощность, тыс. тонн
Eastman Chemical Company (Voridian)	Канада, Мексика, США, Аргентина,Испания,Голландия, Великобритания, Малайзия	1 378
Gruppo Mossi & Ghisolfi	Италия, Мексика	1 000
Kosa	Мексика, США, Германия	691
Shell	Мексика, США, Великобритания	480
Dow Chemical & Petrochemical Industries Company (Equipolymers)	Германия, Италия	455
DuPont	США, Голландия, Великобритания	350
Wellman	США, Голландия	291
Samca (Novapet)	Испания	250
KP Chemical	Корея	400

Таблица 2. Мировые производители ТФК

Производители ТФК	Страны	Мощность, тыс. тонн
BP	Бельгия, США, Малайзия, Китай	2 000
KP Chemical	Корея	1 000
Advansa	Великобритания	500
SK Chemical	Корея	420

◀ водство полиэфирных волокон и нитей будет снижаться — причина возросший импорт дешевых текстильных изделий.

Несмотря на то, что более 2/3 мирового спроса на полиэфирную продукцию приходится именно на волокна и нити, спрос на ПЭТ пищевого назначения в последние годы демонстрирует более высокие темпы. В 2005–2010 гг. он будет расти в среднем на 7% в год. Лидером в данном секторе по-прежнему будет оставаться Америка (в 2005 г. на данный рынок приходилось около 38 %), 1/3 займет рынок Европы, Азиатский регион увеличит свою долю. В 2005 году она составила 26 % от мирового объема.

По прогнозам некоторых аналитиков, с 2006 года возможно опережение прироста мощностей по производству ТФК по сравнению со спросом, и производители будут вынуждены снизить уровень загрузки мощностей к 2008 году до 88–89%, так как на рынке возможно появление лишних объемов.

К 2007 г. мировые мощности по производству ТФК достигнут уровня 42,9 млн тонн в год (по данным PCI). При среднем уровне загрузки мощностей — 88–90 % объем производства ТФК составит 35–36 млн тонн/год. Спрос же в этот период прогнозируется на уровне 34–35 млн тонн в год. Таким образом, предложение может превысить спрос на 1 млн тонн.

Однако большинство аналитиков склонны к тому, что спрос все же несколько превысит предложение или будет равен ему. Динамика производства ТФК и ПЭТФ представлена на диаграмме, рис. 3.

Старые и новые мощности

Основные мощности по производству ТФК — порядка 68–70 % сосредоточены в странах Азии. В России ТФК до конца 2005 года не производилась. Первая линия мощностью 115 тыс. тонн в год была запущена в ОАО «Полиэф» 29 декабря 2005 года.

В период 2005–2008 гг. новые мощности будут вводиться в основном в Азиатском регионе, особенно в Китае, который останется крупнейшим потребителем данного продукта (см. табл. 3).

Несмотря на вновь вводимые мощности, Китай до 2009 года вынужден будет импортировать ТФК для удовлетворения своих растущих потребностей, однако объемы импорта снизятся в среднем на 1,5 млн тонн. Конечно прогноз неокончательный: опасаясь роста потребления энергии и техногенных катастроф, правительство Китая все более жестко подходит к вопросу предоставления разрешений на строительство новых производств. Поэтому некоторые проекты могут быть и не реализованы.

К 2008 году значительные мощности по производству ТФК будут введены в Индии (около 1,1 млн тонн в год), Таиланде (1,1 млн тонн в год), Иране (0,7 млн тонн в год), Тайване, Мексике.

Индонезия, Тайвань и Япония будут обновлять производства, закрывая старые. Экспортную направленность сохранят производители Кореи и Таиланда. В связи с расширением собственных мощностей по производству ТФК и ПЭТ, поставки из Северной Америки в Южную снизятся, но Северная Америка по-прежнему будет экспортировать значительные объемы. Уже в 2007 году спрос на ТФК в Западной Европе превысит предложение, однако строительство новых мощностей в данном регионе маловероятно. Недостающие объемы будут компенсироваться импортом, в основном из стран Азии. В России намечен ввод в эксплуатацию второй линии на «Полиэфе» аналогичной мощности (115 тыс. тонн в год) в марте 2006 года.

Первый российский ПЭТФ

До 2003 года российская химическая промышленность не выпускала ПЭТФ пищевого назначения. Пищевая промышленность увеличивала потребление упаковки из полиэтилентерефталата, используя зарубежный опыт и технологии, а относительно дешевое оборудование

Рис. 3. Динамика объемов производства ТФК и ПЭТФ в мире в 2002–2010 гг.

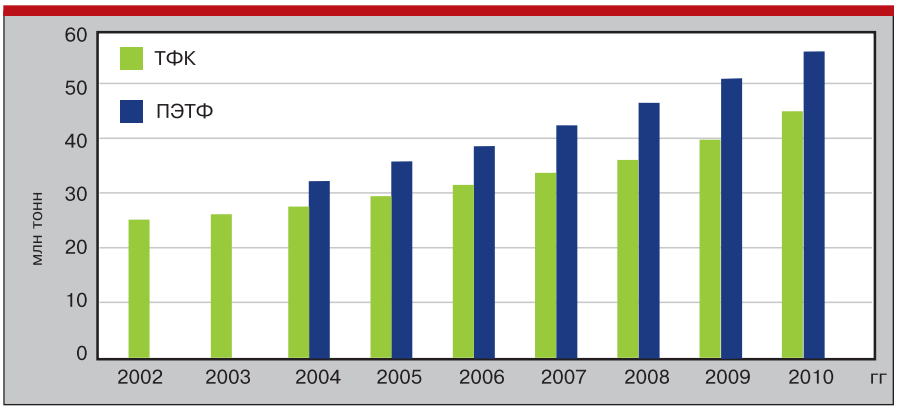


Таблица 3. Введение новых мощностей по производству ТФК в Китае в 2005–2008 гг.

Компания	Мощность, тыс. т/год	Год ввода в действие
Zhejiang Yisheng 1	530	2005
Zhejiang Yisheng 2	530	2007
Hualian Sunshine 1	600	2005
Far Eastern Textile	600	2006
FCFCI	600	2006
YPC2	530	2006
Liaoyang 2	600	2007
Mitsubishi Chemical	600	2007
Hualian Sunshine 2	530	2006
Hualian Sunshine 3	530	2006
BP Zhuhai	900	2007
Shanghai Petrochemical	400	2008
Yizheng 3	900	2008

Рис. 4. Доля импортного ПЭТФ на внутреннем рынке

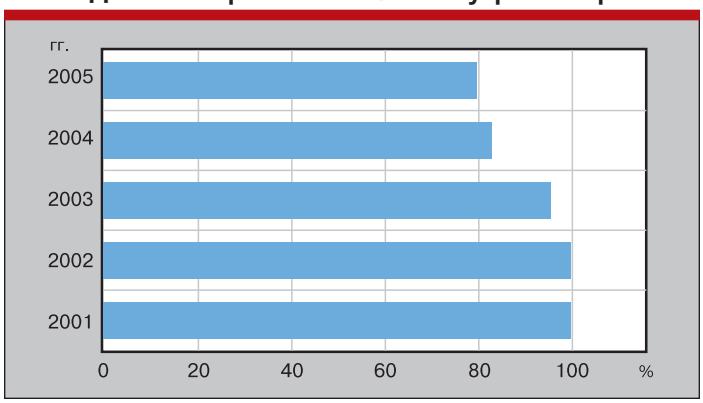


Таблица 4. Текущее состояние рынка пищевого ПЭТФ и прогноз до 2007 года

Год	Наименование предприятия	Проектная мощность, тыс. тонн/год
2003	СП «Белпак»	105
	ОАО «Сибур-ПЭТФ»*	52
	Итого	***157***
2004	СП «Белпак»	105
	ОАО «Сибур-ПЭТФ»*	52
	Итого	***157***
2005	СП «Белпак»	105
	ОАО «Сибур-ПЭТФ»*	52
	ОП «Европласт»	*80*
	Итого	***237***
2006	СП «Белпак»	105
	ОАО«Сибур-ПЭТФ»*	52
	ОАО «Полиэф»	120
	ОП «Европласт»	80
	Итого	***357***
2007	СП «Белпак»	105
	ОАО «Сибур-ПЭТФ»*	52
	ОАО «Полиэф»	120
	ОП «Европласт»	80
	ООО «ИТЕРА Полиэфир»**	200
	Итого	***557***

*«Тверьхимволокно»

**«Владимирский Химзавод»

позволило в короткие сроки наладить выпуск упаковки требуемого объема, цвета и конфигурации, но производство сырья — ПЭТФ, связанное с инвестированием значительных финансовых средств, отсутствовало.

Единственным производителем пищевого полиэтилентерефталата на территории бывшего СССР долгое время оставалось СП «Белпак» (г. Могилев, Белоруссия), мощности которого составляли 35 тыс. тонн в год. Текущее состояние рынка пищевого ПЭТФ и прогноз до 2007 года представлены в табл. 4. Как видно, новые участники появляются каждые два года. Все предприятия планируют использовать в качестве сырья терефталевую кислоту, кроме СП «Белпак», применяющего аморфный ПЭТФ, получаемый из диметилтерефталата.

Вместе с тем, в России ни одно предприятие до недавнего времени не выпускало очищенную ТФК, которую можно было бы использовать для производства пищевого полиэтилентерефталата. И только с вводом в эксплуатацию производства на «Полиэфе» ситуация изменилась.

Пересмотр стратегии

Решение о строительстве полиэфирного комплекса было принято в 1984 году. В 1987 году был подписан контракт между ВО «Техмашимпорт» и японскими компаниями Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Kobe Steel, Nissho Iwai Corp., Takemoto Oil and Fat, Ltd., E. I. DuPont de Nemours, Ciba-Geigy A. G. и др. на поставку лицензий, технической документации и оборудования на сумму 561 млн долларов. В состав производственного комплекса вошли 6 производств.

Однако в 2001 году стратегия завершения строительства была пересмотрена. Дело в том, что изменился отечественный рынок потребления будущей продукции полиэфирного комплекса. Состояние легкой промышленности, на которую изначально ориентировался полиэфирный комплекс, свидетельствовало о невозможности потребления ею продукции «Полиэфа» в полном объеме. Поэтому и было принято решение организовать путем ряда модернизаций производство ПЭТФ пищевого назначения объемом 120 тыс. тонн в год с сохранением возможности производства текстильного ПЭТФ. Таким образом, были выделены два наиболее востребованных продукта — ТФК и ПЭТФ пищевого назначения. Анализ рынка показал, что данное направление более перспективно (см. рис. 4). Россия ежегодно импортирует свыше 340 тыс. тонн ПЭТФ пищевого назначения для изготовления бутылей и упаковочных материалов на сумму свыше 400 млн долларов. При этом сохраняется тенденция роста потребления данной продукции на уровне 8–9 % в год, поэтому собственное производство ТФК было крайне необходимо России.

Первоначальный и современный варианты плана строительства комплекса представлены в табл. 5. Как следует из ▶

▲ Президент Республики Башкортостан Муртаза Рахимов

▲ Генеральный директор ОАО «Полиэф», президент группы компаний «Селена» Анатолий Бондарук

◀ Для строительства и запуска комплекса из Уфы и Королева в Благовещенск были направлены ведущие специалисты группы компаний «Селена».

▲ В марте 2006 года будет запущена вторая линия ТФК производительностью 115 тыс. тонн в год. Ведется монтаж оборудования

▼ Исполнительный директор ОАО «Полиэф» Ягафар Абдрашитов всегда верил в будущее полиэфирного комплекса

▲ Глава Благовещенского района и г. Благовещенска Анфас Нуртдинов: «Запуск „Полиэфа“ обеспечит городу 10 тысяч рабочих мест»

▼ Первая партия ТФК в 700 тонн отправлена в Тверь на предприятие «Сибур-ПЭТФ». 2 тыс. тонн терефталевой кислоты расположено на складах, около 3 тыс. тонн хранится в силосах

▲ Управление процессами на производстве терефталевой кислоты осуществляется дистанционно

таблицы, первоначально предусматривалось строительство второй линии ТФК в отдельном корпусе. Однако для получения экономически более эффективного производства целесообразнее вводить в строй сразу две линии, перераспределив издержки на большее количество продукции. Поэтому было принято решение разместить обе технологические линии ТФК на промплощадке первой линии.

Дзержинский «Полихимсервис», занимавшийся инжинирингом и проектным сопровождением строительства, подтвердил возможность и целесообразность изменений. Так, капитальные затраты на строительно-монтажные работы снизились на 36 % за счет отказа от строительства дополнительных корпусов, эстакад тепло- и материалопроводов. Кроме того, из частично высвободившегося емкостного и насосного оборудования образовался дополнительный ремонтный фонд. Помимо снижения себестоимости ТФК на 21 %, инновация позволила сэкономить более полумиллиарда рублей на строительно-монтажных работах.

С целью сокращения затрат на строительство, освоение производства и эксплуатацию установки получения катализатора Pd/C для очистки ТФК было решено закупать его у специализированной организации — изготовителя — с условием возврата ей же отработанного катализатора на аффинаж по остаточной стоимости драгметалла — палладия. Это также значительно сократило расходы.

Технологии и оборудование

Для организации производства ПЭТФ пищевого назначения возникла необходимость решения комплексных задач по повышению качества ТФК и ПЭТФ до требований потребителей. Прежде всего это относится к усовершенствованию самого процесса окисления параксилола в ТФК, модернизации каталитической системы и аппаратурного оформления реактора и всего агрегата окисления. С этой целью был изменен запроектированный ранее ряд технологических решений, в первую очередь касающихся качества всех вспомогательных реагентов окисления параксилола и очистки ТФК. На лабораторных установках были отработаны технологические изменения в каталитической системе, которые с самой лучшей стороны зарекомендовали себя после запуска производства.

«Полиэф»

Анатолий Бондарук, генеральный директор ОАО «Полиэф»: «Предприятие было пущено группой компаний „Селена“ в кратчайшие сроки. Мы достроили и запустили завод в сложнейших условиях, за 7 месяцев после 15-летнего долгостроя»

Внесены также изменения в аппаратурное оформление реактора окисления, позволившие улучшить аэродинамические условия контакта, равномерное распределение катализатора, промотора и реагентов в объеме аппарата, а также повысить выход, качество ТФК и снизить расходные коэффициенты по сырью.

Пока не решен вопрос с побочным продуктом регенерации уксусной кислоты, применяемой в качестве растворителя, — метилацетатом. По технологии Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., которая положена в основу процесса получения ТФК, данный продукт сжигается. Однако он может быть использован в качестве растворителя в производстве лакокрасочных материалов. Сейчас на предприятии рассматривается возможность реализации метилацетата.

Экология и безопасность

На «Полиэфе» полностью модернизирована система очистных сооружений, что позволило довести степень очистки сточных вод до норм ПДК по всем вредным компонентам. Вода, очищенная и сбрасываемая в реку Белая, по данным технологов, чище забираемой, что стало результатом использования в производстве деминерализованной воды и последующей очистки сточных вод биологически активным илом.

На заводе разработана и внедрена более совершенная по сравнению с ранее известными система деминерализации воды методом обратного осмоса, что позволило снизить количество минерально-загрязненных стоков, в особенности сульфат-ионов.

Две ступени биологической очистки с помощью аэробных и анаэробных бактерий проводятся, соответственно, в открытых и закрытых резервуарах ем-

Таблица 5. План строительства полиэфирного комплекса

ПУСКОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ			
I	II	III	IV
Первоначальный вариант, 1987 г.			
ТФК — 115 тыс. т/год **ПЭТ-гранулят** — 60 тыс. т/год	**ТФК** — 115 тыс. т/год **ПКК** — 1,5 тыс. т/год	**ТВВ** — 8 тыс. т/год	**ПЭВ** — 50 тыс. т/год **Спанбонд** — 22 тыс. т/год
Современный вариант, 2005 г.			
ТФК – 230 тыс. т/год: *1 очередь — 115 тыс. т/год —2005 г.* *2 очередь — 115 тыс. т/год — 2006 г.* **ПЭТ-гранулят** — 120 тыс. т/год — 2007 г.	**ПКК** — 1,5 тыс. т/год	**Спанбонд** — 22 тыс. т/год	**ТВВ** — 8 тыс. т/год **ПЭВ** — 60 тыс. т/год

костью 20 тыс. тонн каждый. Резервуары оснащены вращающимися лопастями, работа которых улучшает доступ питательного вещества к массе бактерий. После прохождения через слой бактерий вода поступает на последующие стадии очистки, затем возвращается в производственный цикл.

На предприятии почти треть производственных площадей отведена под очистные сооружения. Одна четвертая часть от общего объема инвестиций в запуск первой линии ТФК, около 500 млн рублей, по данным пресс-службы предприятия, израсходована для этих целей.

Нестандартное оборудование: 3 комплекта биореакторов, 2 комплекса биофильтров доочистки аэрозолей, 3 аэротенка, 5 укрытий для биореакторов и аэротенков, 4 анаэробных биореактора колонного типа — было доставлено с российского «Уралхиммаша», который выиграл тендер на изготовление нестандартного оборудования для очистных сооружений ОАО «Полиэф».

Перечисленные меры, а также вывод из состава комплекса «грязных» производств: катализатора Pd/C и тетрабромэтана, позволило существенно улучшить экологическую обстановку на предприятии. Производство ТФК оснащено системой управления и противоаварийной защиты на базе CENTUM CS-3000 японской фирмы YOKOGAWA. Данная система обеспечивает соответствие производства терефталевой кислоты, где имеются блоки I и II категорий взрывоопасности, мировым требованиям по качеству, надежности и безопасности ведения процесса, включая мониторинг газовых выбросов, защиту системы от несанкционированного вмешательства извне.

Цена и качество

Известно, что для получения пищевого ПЭТФ необходима терефталевая кислота марки А, с минимальным содержанием примесей — продуктов неполного окисления параксилола.

По предварительной информации, полученной от производителей, на «Полиэфе» качество полученного продукта превзошло прогнозные ожидания. Кислота марки А с содержанием примесей: п-ТК — менее 100 ppm, БК — менее 30 ppm и п-КБА — менее 10 ppm.

В частности, международные стандарты допускают содержание п-КБА до 25 ppm, то есть в 2,5 раза выше, чем удалось достичь специалистам «Полиэфа».

Что касается цены, то стоимость ТФК полностью определяется текущей ценой на параксилол, а значит, напрямую зависит от отпускных цен на нефть. В прошедшем году цены на ТФК оказались выше, чем ожидалось. Стоимость импортируемой в Россию кислоты составляла 1000–1200 долларов за тонну. Однако при импорте имеют место значительные транспортные расходы и таможенные пошлины. Потребитель, к тому же, сталкивается с жесткими условиями оплаты. По мнению руководства «Полиэфа», после запуска в эксплуатацию второй линии ТФК, когда производительность увеличится вдвое, отечественная продукция вполне сможет конкурировать с ввозимой из-за рубежа.

Первые поставки

Первая партия отечественной терефталевой кислоты в 700 тонн была поставлена российскому потребителю — «Сибур-ПЭТФ». Заключены договоры на зарубежные поставки в Китай и Турцию. В перспективе — поставки в Клайпеду, где расположен завод по выпуску ПЭТФ мощностью около 150 тыс. тонн в год.

В 2006 году планируется запуск компанией «Европласт» производства ПЭТФ в Солнечногорске, где годовые потребности в ТФК составят свыше 70 тыс. тонн. Можно говорить о том, что гарантированный сбыт продукции ОАО «Полиэф» обеспечен.

В России появилась своя ТФК. ■