

# Stan potencjału intelektualnego i bazy chemikaliów platformowych do produkcji tworzyw inżynieryjnych w Polsce. Czy utrzymamy się w światowym peletonie?\*)

Jacek Kijęński<sup>1), 2), \*\*)</sup>, Marta Kijęńska<sup>3)</sup>, Paweł Rejewski<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.380](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.380)

*Jubilatowi Profesorowi Tadeuszowi Spychajowi*

*Jesteś dla nas sewrskim Standardem  
Kompetencji i Autorytetu Moralnego*



**Streszczenie:** W opinii ekspertów tworzywa inżynieryjne i agrochemikalia stanowią jedyne branże, w których europejski przemysł chemiczny może skutecznie konkurować na rynku globalnym. Polskie spółki sektora Wielkiej Syntezy Chemicznej od lat nie wykazują wysokomarżowego rozwoju *down-stream*. W pracy przeprowadzono ocenę możliwości rozwoju obszaru chemikaliów inżynieryjnych w Polsce, z uwzględnieniem trendów światowych, kompetencji i tradycji polskich firm oraz zaplecza badawczego, a także niedomagań obszaru wytwórczego chemikaliów platformowych.

**Słowa kluczowe:** konkurencyjne produkty na rynku międzynarodowym, polimery inżynieryjne, chemikalia bazowe.

## **The condition of the intellectual potential and platform chemicals base for the production of engineering polymers in Poland. Shell we be able to keep up with the main global players?**

**Abstract:** In the opinion of experts, engineering polymers and agrochemicals are the only fields, in which the European chemical industry can successfully compete in the global market. Polish companies which are grouped in the Great Chemical Synthesis sector have not shown any high gain development *down-stream* for years. An analysis of the potentials for growth in the field of engineering chemicals in Poland, taking into consideration global trends, the competence and tradition of Polish companies and their R&D base as well as the shortcomings of the production sector of platform chemicals have been presented.

**Keywords:** competitive products in the global market, engineering polymers, base chemicals.

<sup>1)</sup> Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

<sup>2)</sup> Politechnika Warszawska Filia w Płocku, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock.

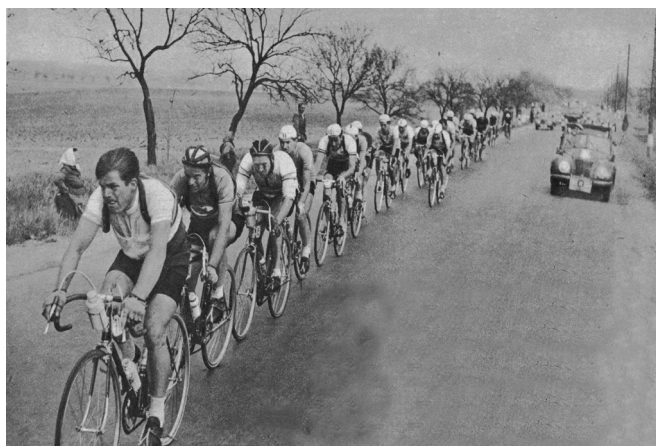
<sup>3)</sup> Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Krucza 5/11d, 00-548 Warszawa.

\*) Materiał zawarty w artykule prezentowano podczas Konferencji Pomerania-Plast 2016, która odbyła się w Międzyzdrojach w dniach 7–10 czerwca 2016 r.

\*\*\*) Autor do korespondencji; e-mail: [jacek.kijenski@ichp.pl](mailto:jacek.kijenski@ichp.pl)

„Ociężała ta chemia” [1] i „Ciężka ta chemia” [2] – tak *Gazeta Wyborcza* określiła w swoich *cover stories* z początku XXI w. niezmienną do dziś sytuację w krajowym przemyśle chemicznym, którą podsumowano: „sprzedajemy tanio wysokotonażowe produkty o niskiej marży, kupujemy drogo niskotonażowe produkty wysoko przetworzone o wysokiej wartości dodanej, ale też chemikalia bazowe dla produkcji poliolefin”.

Po kilkunastu latach dyskusji i składania licznych deklaracji niezbędne jest rozwinięcie przez wiodące spółki sektora Wielkiej Syntezy Chemicznej (WSCh) łańcucha wartości dodanej (*down-stream*) w obszarze petrochemikaliów. Rozwinięcie to będzie musiało się dokonywać w zmienionych, znacznie zawężonych realiach rynkowych. Unia Europejska, pomimo „papierowych” priorytetów, ulega postępującej deindustrializacji. Szkodliwa dla rozwoju przemysłu nadaktywność krajów Unii w ograniczeniu emisji CO<sub>2</sub>, zwiększona podaż tanich źródeł surowcowych, takich jak ropa i gaz łupkowy w USA, przerób ciężkich odmian ropy naftowej na Bliskim Wschodzie, masowy powrót do surowca węglowego w Chinach i związane z tym intensyfikacja oraz rozwój nowych technologii otrzymywania chemikaliów bazowych w tych regionach, a także, co istotne, wieloletnie wysycenie rynków krajów pierwotnej dwunastki UE nowoczesnymi dobrami konsumpcyjnymi spowodowały, że kraje europejskie pozostają w tyle do świata w dynamice rozwoju przemysłu chemicznego, w 2015 r. stanowiącego 19 % rynku globalnego. Głównym narzędziem napędzającym rozwój przemysłu w regionie Azji i Pacyfiku oraz w Ameryce Płn. jest budowa nowych wielkich instalacji, natomiast w UE – dyrektywy i inne figury legislacyjne, a także *roadmaps*. Ponadto, chemia nadal „cieszy się” negatywnym PR (*Public Relations*) w społeczeństwie Europy i zajmuje nieistotne miejsce w polityce unijnej.



Rys. 1. Wyścig Pokoju (*Sportowiec* 23 maja 1956, Fot. CAF); uczestnicy ucieczki mają ze sobą artykuły pierwszej potrzeby (baton, zapasowa dętka itp.), bardzo się to przydaje również w wyścigu na rynku światowym

Fig. 1. The Peace (cycling) Race (*Sportowiec* 23<sup>rd</sup> May, 1956, Photo CAF); the runaway group has the essential articles (snack, spare tire tube, etc.) with themselves, a strategy which is also crucial in the world trade race

Według współczesnych prognoz Unia Europejska, niekonkurencyjna pod względem kosztów siły roboczej i dostępności podstawowych surowców przemysłu chemicznego, w światowym wyścigu w obszarze przemysłu petrochemicznego ma szansę jedynie w dwóch dziedzinach – wytwarzania agrochemikaliów i polimerów inżynierskich. W uprzywilejowanej pozycji w tych branżach, wymagających obecnie *know-how* z obszaru *high tech*, stawiają Europę ciągle jeszcze tradycja i potencjał intelektualny.

W niniejszej pracy podjęliśmy próbę oceny szans polskiego przemysłu chemicznego na uzyskanie konkurencyjnej pozycji w obszarze rozwoju światowego sektora polimerów inżynierskich.

Kondycję chemii przemysłowej w Polsce można oceniać na podstawie różnych kryteriów. Najbardziej spektakularne dotyczą bilansu handlu zagranicznego. Wprawdzie ostatnio, po raz pierwszy od wielu lat, w obszarze całej gospodarki udało się osiągnąć zrównoważenie importu i eksportu, to jednak przemysł chemiczny – branża wiodąca i warunkująca postęp w wielu obszarach przemysłu i gospodarki komunalnej, wnosząca ponad 10 procentowy wkład do dochodu narodowego brutto – jest źródłem deficytu w handlu zagranicznym, sięgającego – zgodnie z danymi GUS po 3 kwartałach 2016 r. – 4,99 mld € [3]. Przyczyny tego stanu są dosyć oczywiste i dobrze oddaje je przytoczony wcześniej cytat z *Gazety Wyborczej*. Perspektywa najbliższych lat nie jest zbyt atrakcyjna, dominujący w kraju przemysł azotowy w całości jest uzależniony od ceny dostępnego dla niego gazu ziemnego, podczas gdy duża część świata korzysta z gazu znacznie tańszego. Nic więc dziwnego, że liderzy naszego sektora chemicznego, w większości spółki skarbu państwa, intensywnie poszukują technologii wysokomarżowych produktów rynkowych. Tu z kolei, według naszej opinii, przedstawiona wcześniej prognoza rozwoju Europy znacznie ogranicza perspektywiczny obszar działania. Bez wątpienia powinny się w nim znaleźć produkty z sektora tworzyw polimerowych, już dziś stanowiące najważniejszy segment eksportu – po 3 kwartałach 2016 r. ich sprzedaż osiągnęła wartość 6,602 mld €, podczas gdy sprzedaż całego sektora wynosiła 19,018 mld € [3].

Kolejne kryterium oceny stanu przemysłu chemicznego stanowi jego gotowość rozwojowa, której miarą, poza zawsze brakującymi środkami finansowymi na inwestycje, są kompetencje i tradycja firm, a także potencjał krajowego zaplecza badawczo-rozwojowego. W zakresie ograniczonym do obszarów z zacytowanej wcześniej prognozy, tworzywa polimerowe mają dużo więcej atutów niż agrochemikalia. Tradycje mają tu znaczenie istotne, metody wytwarzania są łatwiejsze, a zdobywanie pozycji rynkowej wydaje się prostsze niż w wypadku środków chemii rolnej.

## RYNEK POLIMERÓW INŻYNIERYJNYCH

Światowy rynek polimerów inżynierskich w 2012 r. oceniono na 19,6 mln t. Roczny, przekraczający 5 %, przyrost ich produkcji według ekspertów zostanie zachowany

do 2020 r., w wyniku czego w 2020 r. roczna produkcja wyniesie 29,1 mln t [4]. Najpowszechniej stosowanymi polimerami inżynieryjnymi są kopolimery styrenu z akrylonitrylem i butadienem (ABS) oraz styrenu z akrylonitrylem (SAN), poliwęglany (PC), poliamidy (PA), poli(metakrylan metylu) (PMMA), poli(acetal/polioksymetylen (POM), termoplastyczne poliestry – poli(tereftalan etylenu) (PET) i poli(tereftalan butylenu) (PBT), poli(tlenek fenylenu) (blendy PPO/PPE), fluoropolimery (przede wszystkim politetrafluoroetylen PTFE) oraz zaliczone do inżynieryjnych polimerów specjalnych – poli(siarczek fenylenu) (PPS), a także poliketony [polieteroeteroketon (PEEK), polieteroketonoketon (PEKK)], polimery ciekłokrystaliczne (LCPs), poliiimidy (PI) i wysokotemperaturowe poliamidy (HT-PA).

Największą część rynku polimerów inżynieryjnych zajmują ABS i SAN – 8,1 mln t w 2013 r. – co stanowi ponad 39 % całkowitej wielkości produkcji.

Region Azji i Pacyfiku osiągnął w 2012 r. poziom konsumpcji równy 12,2 mln t termoplastów inżynieryjnych (62,1 % rynku). Przewiduje się, że do 2020 r. obszar ten zachowa największy roczny przyrost produkcji 5,8 %. Konsumpcja tworzyw inżynieryjnych w Europie osiągnęła w 2012 r. poziom 3,76 mln t, co stanowiło drugi co do wielkości udział w rynku światowym (18,9 %), ale do 2020 r. przewiduje się tu najwolniejszy na świecie roczny wzrost konsumpcji równy 3,2 % rocznego przyrostu (całkowita konsumpcja w 2020 r. = 3,6 mln t). Na drugim miejscu pod względem szybkości wzrostu konsumpcji znajduje się Ameryka Płn. z ok. 4 % wzrostem i przewidywaną konsumpcją w 2020 r. – 3,6 mln t.

Pod względem asortymentu produkcji region Azji i Pacyfiku jest absolutnym liderem w wytwarzaniu i konsumpcji niemal wszystkich tworzyw inżynieryjnych z wyjątkiem fluoropolimerów i innych polimerów *High Performance*. W wymienionych segmentach rynku dominuje Ameryka Północna.

Roczne zużycie podstawowych tworzyw inżynieryjnych i prognozę dynamiki jego rozwoju, według danych *Industry Experts*, zestawiono w tabeli 1.

## BAZA SUROWCOWA DO PRODUKCJI POLIMERÓW INŻYNIERYJNYCH

### Żywice ABS

Żywice ABS to dwufazowe układy składające się z kauczuku butadienowo-styrenowego, o stosunku molowym monomerów 6:1, zdyspergowanego w szklistej matrycy kopolimeru styren/akrylonitryl.

Głównym źródłem butadienu jest frakcja C<sub>4</sub> z krakingu parowego nafty (w krakingu parowym gazu ziemnego powstaje znacznie mniej węglowodorów C<sub>4</sub>). Obecnie ceny butadienu szybko rosną. Przyczynami tego zjawiska są: zmiana orientacji rynku azjatyckiego – ze względu na wzrost zapotrzebowania w Indiach i Azji Wschodniej region stał się importerem butadienu – a także gwałtowne zwiększenie zdolności produkcyjnych etylenu na Bliskim Wschodzie, gdzie wsadem do krakingu są lekkie frakcje etanu i propanu. Instalacje etylenowe nie tylko produkują niewiele butadienu, ale ich konkurencyjność spowodowała zamknięcie w innych regionach świata szeregu mniejszych instalacji

**T a b e l a 1.** Rynek światowy z rozbiem na regiony najszerzej stosowanych tworzyw inżynieryjnych [4]

**T a b l e 1.** The World trade market indicating regions of widest engineering polymer applications [4]

Rok	Tworzywo polimerowe		Świat	Azja-Pacyfik	Ameryka Północna	Europa
2012	ABS, SAN	Zużycie roczne, mln t	7,780	5,750	0,773	0,880
2020		Zużycie roczne, mln t	10,860	8,380	0,931	1,010
		Dynamika rozwoju, %	4,3	4,8	2,3	1,7
2012	PC	Zużycie roczne, mln t	3,750	2,270	0,532	0,704
2020		Zużycie roczne, mln t	5,410	3,440	717,000	0,923
		Dynamika rozwoju, %	4,7	5,3	3,8	3,4
2012	PA (Nylon 6/6, Nylon 6)	Zużycie roczne, mln t	2,790	1,250	416,400	0,970
2020		Zużycie roczne, mln t	4,210	2,250	588,600	1,270
		Dynamika rozwoju, %	5,3	6,9	4,4	3,4
2012	PMMA	Zużycie roczne, mln t	1,868	1,079	0,309	0,342
2020		Zużycie roczne, mln t	2,745	1,693	0,421	0,440
		Dynamika rozwoju, %	4,0	5,8	4,0	3,2
2012	Termoplastyczne poliestry PBT i PET	Zużycie roczne, mln t	1,225	0,718	0,299	0,183
2020		Zużycie roczne, mln t	2,101	1,335	0,287	0,429
		Dynamika rozwoju, %	7,0	8,1	4,6	5,8
2012	POM	Zużycie roczne, mln t	1,275	0,687	0,200	0,325
2020		Zużycie roczne, mln t	2,235	1,350	0,318	0,459
		Dynamika rozwoju, %	7,3	8,8	4,4	6,0



krakingu parowego nafty. Ponadto, przystosowane do surowcowej elastyczności krakery w USA w ogromnej większości przestawiono na kraking gazu łupkowego. Wzrost cen butadienu spowodował powrót do starych metod otrzymywania butadienu na drodze odwodornienia *n*-butenów (bardziej atrakcyjne ekonomicznie) lub *n*-butanu.

Okolo 90 % produkowanego na świecie akrylonitrylu otrzymuje się według oryginalnej metody SOHIO (obecnie INEOS) w procesie amonoutleniania propylenu [5]. W Chinach obserwuje się powrót, w niewielkiej na razie skali, do procesu przyłączania cyjanowodoru do acetyleny. Podobny *comeback*, ale w ogromnej skali, dokonał się tam w produkcji chlorku winylu. Ponad 70 % tego monomeru produkowanego w Chinach (ok. 10 mln t) obecnie otrzymuje się z acetyleny.

Powszechnie stosowaną metodą wytwarzania styreny jest alkilowanie benzenu etylenem w obecności zeolitu ZSM-5 (obecnie firma UOP grupy Honeywell proponuje bardziej selektywny układ zeolitowy UZM-8) [6, 7]. Na drugim etapie syntezy etylobenzen odwodornia się do styreny. Głównym operatorem na tym polu jest firma Lyondell Basell [8–10].

### Poliwęglany

Klasyczna metoda otrzymywania poliwęglanów polega na kondensacji bisfenolu A z fosgenem. Bisfenol A jest produktem kondensacji fenolu z acetonem w obecności sulfonowanych żywic kationowymiennych. Ponieważ proces ten pierwotnie wymagał stosowania znacznego, ok. 30 % nadmiaru wysokotoksycznego fosgeny, wiele firm (GE, Bayer, Asahi) rozwinęło technologię bezfosgenowej syntezy poliwęglanów, polegającą na reakcji bisfenolu A z węglanem difenyly [11–13]. Ten ostatni otrzymuje się w reakcji wymiany węglanu dimetyly z fenolem. Warianty procesów realizowanych przez firmy różnią się sposobem syntezy węglanu dimetyly na drodze: utleniającego karbonylowania metanolu (GE Plastics), utworzenia azotynu z CO (Bayer Ude), katalizowanej przez cynę metanolizy mocznika (Mitsubishi Gas Chemical) lub reakcji tlenku etyleny z ditlenkiem węgla w obecności katalitycznych ilości czwartorzędowych soli amoniowych (Asahi Chemical, Chi Mei). Być może metoda fosgenowa nie odejdzie w zapomnienie całkowicie, ponieważ GE Plastics dysponuje rozwiązaniem pozwalającym na otrzymywanie poliwęglanów przy jedynie 2 % nadmiarze fosgeny w stosunku do bisfenolu A [14].

### Poli(metakrylan metyly) (PMMA)

PMMA otrzymuje się w wyniku wolnorodnikowej polimeryzacji metakrylanu metyly. Klasyczną metodą syntezy metakrylanu metyly jest katalizowana wodortlenkiem sodu kondensacja acetonu z cyjanowodorem. Przebiegające z udziałem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> odwodnienie cyjanohydryny i następcza estryfikacja prowadzą do metakrylanu metyly [15, 16]. W procesie amonoutleniania propylenu

do akrylonitryly uzyskuje się ponad 30 % produkowanego na świecie cyjanowodoru. Rozwój tego procesu spowodował zmniejszenie ilości wytwarzanego ubocznie HCN, a tym samym konieczność uruchomienia znacznie mniej rentownych jednostek wytwarzania cyjanowodoru na drodze amonoutleniania metanu. Poszukiwanie nowych metod wytwarzania metakrylanu metyly doprowadziło do opracowania technologii wykorzystujących utlenianie alkoholu *t*-butylowego lub izobutenu do metakroleiny, utlenianej następnie do kwasu poddawane go estryfikacji na kolejnym etapie syntezy [17, 18]. Firma INEOS wykorzystuje technologię polegającą na hydroformylowaniu etyleny do aldehydu propionowego, następczym utlenianiu do kwasu i estryfikacji tego kwasu metanolem [19, 20]. Modyfikacją tego procesu jest metoda firmy BASF, w której aldehyd propionowy w reakcji kondensacji z formaldehydem tworzy metakroleinę.

Rozwijany ostatnio proces firmy Atochem opiera się na karbonylowaniu propylenu w obecności kwasu fluorowodorowego. Otrzymany kwas izobutanowy jest poddawany następnie utleniającemu odwodornieniu do kwasu metakrylowego.

### Poliamidy

Poliamid 66 (PA66) otrzymuje się w wyniku kondensacji kwasu adypinowego z heksametylenodiaminą (HMDA), poliamid 6 natomiast w kondensacji kaprolaktamu, zaliczany do poliamidów specjalnych poliamid 46 (PA46) – w kondensacji kwasu adypinowego z tetrametylenodiaminą (TMDA), a poliamid 11 – w polimeryzacji kwasu ω-aminoundekanowego, otrzymanego z kwasu undecylowego, będącego produktem suchej destylacji (506 °C) soli sodowej lub wapniowej kwasu rycynowego.

Kwas adypinowy, substrat w kondensacji PA66 i PA46, jest także jednym ze źródeł HMDA. W reakcji kwasu adypinowego z amoniakiem powstaje adipamid ulegający w warunkach procesu odwodnienia do adiponitryly, który po uwodornieniu daje HMDA [21]. Najbardziej ekonomiczną metodą otrzymywania heksametylenodiaminy jest jednak przyłączanie cyjanowodoru w pozycjach 1,4- do butadienu [22, 23]. Podobna metoda polega na chlorowaniu butadienu do 1,4-dichloro-2-butenu i podstawieniu chloru grupami karbonitrylowymi CN- (z NaCN) w obecności CuCl. 1,4-dicyjano-2-buten jest redukowany do 1,4-dicyjanobutanu i następnie do HMDA. Proces z użyciem cyjanowodoru jest bezpieczniejszy (1,4-dichloro-2-buten jest kancerogenem) i znacznie atrakcyjniejszy ekonomicznie, ponieważ cyjanowodor jest tańszy niż cyjanek, ponadto nie stosuje się drogiego chloru. Innym procesem otrzymywania HMDA jest elektrodimeryzacja akrylonitryly do adiponitryly [24].

Kluczowym procesem w najpowszechniej stosowanej metodzie syntezy kaprolaktamu jest otrzymanie cykloheksanonu z benzenu w wyniku redukcji benzenu do cykloheksanu i następcne jego utlenianie (w mieszaninie z cykloheksanolem) lub z fenolu na drodze redukcji w obecności katalizatora palladowego. Ten drugi wariant

ponownie zaczyna odgrywać rolę dominującą w przemysłowej syntezie kaprolaktamu. Reakcja cykloheksanonu z siarczanem hydroksyloaminy prowadzi do oksymu cykloheksanonu, który w obecności  $H_2SO_4$  ulega przegrupowaniu Beckmanna do kaprolaktamu.

### Politereftalany PET i PBT

Utlenianie *p*-ksylenu prowadzi do kwasu tereftalowego. Glikol etylenowy (surowiec do wytwarzania PET) uzyskuje się na drodze hydrolizy tlenku etylenu, natomiast 1,4-butandiol w kondensacji acetyleny z formaldehydem do 1,4-butynodiolu i jego następnej dwustopniowej redukcji do butanodiolu [25]. Mitsubishi Chemical skomercjalizowało metodę acetoksylicacji butadienu do 1,4-diacetoksy-2-butenu, z którego w wyniku uwodornienia i hydrolizy otrzymuje się 1,4-butandiol [25]. W procesie Lyondell Basell (dawniej ARCO Chemical) 1,4-butandiol syntetyzuje się z tlenku propylenu na drodze izomeryzacji do alkoholu allylicznego, hydroformylowania i redukcji 3-hydroksyaldehydu do diolu [25]. Z kolei proces Davy McKee jest oparty na estryfikacji etanolem bezwodnika maleinowego i niskociśnieniowej redukcji maleinianu dietylu do 1,4-butandiolu [25].

### TRADYCJA TWORZYW INŻYNIERYJNYCH

Tworzywa inżynierskie i produkcja monomerów do ich wytwarzania były obecne w polskim przemyśle chemicznym niemal od zakończenia II wojny światowej. W styczniu 1947 r. w Dolnośląskich Zakładach Włókien Sztucznych (późniejsza Celwiskoza) po raz pierwszy wyprodukowano w skali ćwierćtechnicznej włókno poliamidowe, w 1950 r. produkowano go już 500 t na dobę. W 1951 r. w Gorzowskich Zakładach Włókien Sztucznych Nr 5 (późniejszy Stilon) uruchomiono własną produkcję kaprolaktamu, charakteryzującą się niewielkim zużyciem fenolu (1,23 kg na 1 kg kaprolaktamu), dzięki oryginalnym rozwiązaniom w procesie przegrupowania oksymu i wydzielania kaprolaktamu. Wskaźnik efektywności był lepszy niż uzyskiwany w Leuna Werke (NRD) w technologii przekazanej później w ramach reparacji wojennych Zakładom Azotowym w Tarnowie (uruchomienie produkcji w 1957 r.). Znaczący udział w rozwiązaniu gorzowskim mieli specjaliści z Instytutu Włókien Sztucznych, działającego wtedy przy zakładach jeleniogórskich.

Doświadczenia Zakładów Chemicznych Oświęcim, Dworów SA i Synthos SA w wytwarzaniu kauczuków butadienowych i butadienowo-styrenowych mogłyby stanowić przedmiot obszernej monografii. Grupa Azoty Zakłady Azotowe Tarnów SA od lat produkuje poliamidy specjalne i aramidy, polioksymetylen (niestety ta technologia nie wytrzymała próby czasu, a przede wszystkim skali, i jest obecnie wygaszana) i kaprolaktam (czeka go niestety podobny los jak POM). W przeszłości w Tarnowie produkowano także akrylonitryl (od 1967 r.) starą metodą acetylenową. W Grupie Azoty w Zakładach Azo-

towych Puławy SA produkuje się kaprolaktam. W Zakładach Anwil Grupa Orlen produkuje się poli(tereftalan etylenu) (w dawnej toruńskiej Elanie; produkcję PET już wygaszono). Technologia PET w Anwilu jest zresztą jedynym procesem wytwarzania tworzyw inżynierskich w Polsce w skali odpowiadającej standardom światowym.

Należy podkreślić, że większość procesów otrzymywania polimerów inżynierskich i półproduktów (monomerów) do ich wytwarzania była wynikiem działania krajowego zaplecza badawczego, przede wszystkim instytutów resortowych i politechnik, we współpracy z działami rozwoju firm. O roli prekursora – Instytutu Włókien Chemicznych – w tworzeniu technologii stilonu, a także w opracowaniu procesu wytwarzania kaprolaktamu, bardziej efektywnego niż proces niemiecki, uruchomiony później w Zakładach Azotowych Tarnów, już wspomnieliśmy. Technologię poliotriksanu opracowano w Instytucie Chemii Przemysłowej (prace rozpoczęto w 1959 r. jeszcze w Instytucie Tworzyw Sztucznych) we współpracy z Instytutem Nawozów Sztucznych w Puławach. Pilotowa instalacja POM (o nazwie handlowej Tarnoform i zdolności produkcyjnej 100 t/r.) powstała w 1981 r. Już w 1984 r. podjęto decyzję o budowie w Tarnowie wytwórni, zmodyfikowanej w stosunku do pilotowej wytwórni Tarnoformu, o produktywności 10 tys. t/r., ale dopiero w 1994 r. uruchomiono jej pierwszą linię produkcyjną. Drugą, pozwalającą osiągnąć pełną zdolność projektową, uruchomiono w 1997 r. W latach późniejszych technologia POM stała się towarem eksportowym – obiektem licznych sprzedaży licencji na całym świecie. Badania nad technologią kolejnego termoplastycznego tworzywa konstrukcyjnego – polioksyfenylenu (PPO) – rozpoczęto w Instytucie Chemii Przemysłowej już pod koniec lat sześćdziesiątych XX w. Proces polegał na utlenianiu polimeryzacji 2,6-ksylenolu w obecności kompleksowego katalizatora miedziowo-aminowego. Na początku lat osiemdziesiątych ukończono prace nad metodą produkcji monomeru polioksyfenylenu oraz sposobem jego przetworstwa. Produkcję w niewielkiej skali uruchomiono w IChP, otrzymano produkty pod nazwami handlowymi Biapen 100 i Biapen 300. Technologię sprzedano włoskiej firmie ANIC (dziś ENICHEM) w 1982 r. W następnym roku w Instytucie rozpoczęto badania (finansowane przez ANIC) nad nowymi odmianami PPO, a po 1986 r. badania nad nowym sposobem wytwarzania monomeru i polimeryzacji (nowe układy katalityczne), a także nad modyfikacją polioksyfenylenu innymi polimerami – poliamidami i polistyrenem. Planowanej budowy instalacji przemysłowej w ZCh Oświęcim nie zrealizowano, jak wielu w tamtym okresie, ze względu na brak środków na inwestycje. W 2015 r. zakończono w IChP badania nad kolejnym wariantem otrzymywania PPO i jego monomeru, prowadzone w ramach POIG (w efekcie powstał projekt instalacji pilotowej o zdolności produkcyjnej 300 t/r.). Obecnie trwają prace nad zwiększeniem skali, ukierunkowane na budowę instalacji w Grupie Azoty

ZA Tarnów SA. Przewidywana wydajność instalacji w pełnej skali wynosi 10–12 tys. t/r.

Sukcesem prof. Janusza Ciborowskiego i jego współpracowników z IChP i ZA Tarnów (inż. inż. A. Krzysztoforski, A. Kasznia, Z. Szczypiński) było wdrożenie produkcji kaprolaktamu w 1976 r. w Tarnowie w skali 25 tys. t/r. i budowa w 1976 r. w ZA Puławy instalacji o zdolności produkcyjnej. Nowością technologii IChP była metoda wytwarzania cykloheksanolu z benzenu i sposób jego utleniania do cykloheksanonu, o nazwie komercyjnej CYKLOPOL.

W latach 1977–1994 zawarto 10 kontraktów zagranicznych (CSRS, Hiszpania, Włochy, Tajwan, ZSRR, Korea Płd., Białoruś, Indie) obejmujących polską technologię wytwarzania kaprolaktamu lub tylko cykloheksanolu.

W 2003 r. polską metodę otrzymywania kaprolaktamu zmodyfikowano w Zakładach Azotowych Tarnów we współpracy z Wydziałem Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej (prof. R. Pohorecki, CYKLOPOL-2).

W historii współpracy polskiego przemysłu chemicznego z krajowym zapleczem badawczo-rozwojowym można znaleźć liczne grzechy zaniechania. Dotyczą one również obszaru bardzo ważnych tworzyw inżynierskich. W Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie w latach 1972–1978 opracowano oryginalną technologię wytwarzania bisfenolu A [26]. Był to jeden z pierwszych procesów na świecie, w którym chlorowodor, tradycyjnie stosowany jako katalizator, zastąpiono sulfonowaną żywicą kationowymienną. Produkcję bisfenolu A uruchomiono w 1978 r. w Zakładach Chemicznych Blachownia, a technologia ICSO w latach 1987–2001 stała się obiektem licznych sprzedaży eksportowych (skala 5–20 tys. t/r., Tajwan, Indie, Korea Płd., Iran, Chiny). Obecnie zmodyfikowane wersje tej technologii: proces Mexeo (autorstwa M. Kiedika) i proces ISOBIS (Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej) są gotowe do komercjalizacji na terenie całego świata [26, 27]. Jak już wspomniano, bisfenol A jest kluczowym surowcem we wszystkich fosgenowych i bezfosgenowych komercyjnych procesach otrzymywania poliwęglanów (stosuje się go także w produkcji żywic epoksydowych). Mimo posiadania nowoczesnych, efektywnych metod produkcji bisfenolu A i rozwijanych od wielu lat kompetencji w obszarze syntezy poliwęglanów, Polska pozostaje chyba jedynym średnio rozwiniętym krajem bez własnej instalacji do produkcji poliwęglanów. Prowadzone już w latach pięćdziesiątych XX w. w Instytucie Tworzyw Sztucznych (S. Mączyński) badania nad otrzymywaniem poliwęglanów doprowadziły do uruchomienia w Instytucie już w 1960 r. instalacji wielkolaboratoryjnej syntezy dwóch odmian polimeru – do odlewania folii i przetwórstwa metodą wtryskiwania – o handlowej nazwie BISTAN. W 1963 r. w ZCh Zachem w Bydgoszczy uruchomiono instalację półtechniczną. Kolejne lata zaowocowały opracowaniem oryginalnej metody ciągłej, chronionej licznymi patentami. Rozruch instalacji półtechnicznej metodą

ciągłą nastąpił w 1973 r. Pracowała ona do końca lat siedemdziesiątych ze zdolnością produkcyjną 100 t/r. i była obiektem zainteresowania szeregu firm z obszaru całego świata. O braku globalnej komercjalizacji zdecydował jednak brak instalacji referencyjnej. Do komercjalizacji nie doszło także w Zachemie, chociaż biuro projektowe firmy w 1979 r. przygotowało projekt procesowy dla skali 10 tys. t/r. Rok później zakłady uzyskały zgodę Ministerstwa Przemysłu Chemicznego na budowę wytwórni, ale kryzys ekonomiczny ery Jaruzelskiego przekreślił możliwość realizacji projektu... Dziś nie istnieją już nawet Zakłady Chemiczne Zachem i jedyna w Polsce fosgenownia.

Ten krótki przegląd osiągnięć firm i sektora badawczego w realizacji podejmowanych, często od zera, wyzwań związanych z produkcją tworzyw polimerowych o specjalnych właściwościach świadczy o tradycji i kompetencjach polskiej chemii przemysłowej w tym zakresie, rozszerzonych dzięki obecności w branży znaczącego sektora tworzyw polimerowych masowego stosowania (poliolefiny, PVC, kauczuki). Z kolei potencjał badawczy krajowego środowiska naukowego, mierzony jego silną pozycją międzynarodową i osiągnięciami aplikacyjnymi, wskazuje na gotowość do podjęcia wyzwań związanych z rozbudową, a właściwie budową (poza PET) branży tworzyw inżynierskich w kraju.

#### OBSZAR WYTWÓRCZY CHEMIKALIÓW BAZOWYCH I PERSPEKTYWY JEGO ROZWOJU

Polimery inżynierskie często są wytwarzane z wykorzystaniem wyrafinowanych metod syntezy, jednak podstawę niezbędną do syntezy monomerów i półproduktów stanowią proste chemikalia bazowe wytwarzane na styku rafinerii i sektora petrochemicznego (rys. 1). Analiza przedstawionych wcześniej metod wytwarzania masowych polimerów inżynierskich pozwala na wskazanie grupy chemikaliów platformowych, niezbędnych w procesach syntezy. Zalicza się do nich etylen, propylen, frakcje węglowodorów  $C_4$  przede wszystkim nienasyconych, ze szczególnym uwzględnieniem butadienu, benzen, *p*-ksylen, a także metanol. Surowce do otrzymywania poliwęglanów i poli(metakrylanu metylu) – fenol i aceton – są produkowane w tym samym procesie (metoda kumenowa) z propylenu i benzenu.

W latach siedemdziesiątych XX w. opracowano Program Chemizacji Gospodarki Narodowej (niestety zrealizowany jedynie w niewielkiej części), który wskazywał, że warunkiem rozwoju sektora chemicznego w Polsce jest istotna intensyfikacja bazy wytwórczej olefin i aromatów. Na lata 1978–90 planowano budowę szeregu nowych kompleksów rafineryjno-petrochemicznych (Blachownia, Poznań, Czechowice II, Rafineria Płd.-Wsch.). Realistyczny pod względem potrzeb rynkowych i powiązań surowcowo-produktowych sektora chemicznego program był jednak niemożliwy do zrealizowania w warunkach gospodarki nakazowo-rozdzielczej pod „para-



solem" RWPG, także w warunkach znacznego deficytu środków inwestycyjnych i niewystarczających mocy przerobowych budownictwa i przemysłu maszynowego. W połowie lat dziewięćdziesiątych powrócono do bardzo sensownej koncepcji budowy kompleksu rafineryjnego Południe w Blachowni Śląskiej. Niestety i tym razem skończyło się na planach. Wśród krajów rozwiniętych i średnio rozwiniętych Polska jest wyjątkowym lokalnym obszarem gospodarczym, na którym działa tylko jeden operator wytwarzający chemikalia bazowe. Zużycie chemikaliów w kraju odpowiada dolnej granicy poziomu właściwego dla określonych dochodów, szczególnie słaby jest rozwój produkcji chemikaliów petrochemicznych i polimerów. W Instytucie Chemii Przemysłowej w XXI w. opracowano trzy kolejne aktualizowane wersje Strategii Rozwoju Sektora Wielkiej Syntezy Organicznej, początkowo w ramach Projektu Badawczego Zamawianego, a następnie na zlecenie Ministerstwa Gospodarki i Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego. Szczegóły tych programów można znaleźć w publikacjach [28–31]. Na potrzeby niniejszej analizy ograniczono się do zestawienia zdolności wytwórczych podstawowych chemikaliów bazowych niezbędnych dla zrównoważonego rozwoju krajowego przemysłu chemicznego.

**T a b e l a 2. Zdolności wytwórcze podstawowych chemikaliów bazowych niezbędne dla zrównoważonego rozwoju krajowego przemysłu chemicznego**

**T a b l e 2. Production capacity of the base chemicals necessary for a sustainable growth of the national chemical industry**

Chemikalia bazowe	Pożądany poziom produkcji, tys. t/r.	Produkcja w 2015 r., tys. t/r.
Etylen	1400–1500	570
Propylen	900–1200	390
Butadien	110–140	61
Benzen	400–600	252
Toluen	80–100	> 15
<i>p</i> -Ksylen	400	350
Metanol	400–500	0

Program poprawy przedstawionego niekorzystnego bilansu podstawowych chemikaliów bazowych (tabela 2) nie został dotąd jasno sformułowany przez spółki Sektora Wielkiej Syntezy Chemicznej. Jako największą potrzebę potraktowano uzupełnienie niedoboru propylenu – Grupa Azoty Zakłady Azotowe Police SA planują uruchomienie wytwórni propylenu otrzymywanego na drodze odwodornienia propanu (PDH) importowanego drogą morską (skala 400 tys. t/r.), natomiast PKN Orlen planuje uruchomienie instalacji procesowej metatezy etylenowo-butanowej o nieokreślonej na razie skali. Wcześniej brano pod uwagę także (Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA) uruchomienie produkcji metanolu z gazu syntezowego z procesu zgazowania węgla i jego przerób do propylenu w procesie Lurgi MTP. Tu należy przypomnieć,

że przemysł chemiczny w Polsce, gdzie głównym sektorem petrochemicznym jest przemysł azotowy i gdzie są ogromne tradycje w wytwarzaniu metanolu (katalizator prof. E. Błasiaka), w ogóle nie produkuje  $\text{CH}_3\text{OH}$ . W przemyśle światowym stosunek produkcji  $\text{CH}_3\text{OH}$  do produkcji  $\text{NH}_3$  mieści się w zakresie 0,2–0,3, w Polsce stosunek ten ciągle wynosi 0. Taki stan rzeczy uniemożliwia konkurencję z kimkolwiek w obszarze przetwórstwa metanolu, obecnie bardzo intensywnie rozwijanym, a także w istotnym stopniu ogranicza możliwości alternatywnego, chemicznego przerobu węgla.

Koncepcji uzupełnienia deficytu pozostałych petrochemicznych chemikaliów bazowych nie przedstawiono. Problemu tego nie ujęto również w ważnych dokumentach rozwojowych ostatniej epoki, takich jak: Krajowy Program Badań (2011), sformułowany na podstawie wyników projektu Foresight 2020, Krajowa Inteligentna Specjalizacja (2014), czy wreszcie Narodowy Program Rozwoju Gospodarki Niskoemisyjnej (2015). Zawarte w tym ostatnim dokumencie stwierdzenia, że chemikalia platformowe mogłyby być otrzymywane na drodze procesów biotechnologicznych to, co najmniej, brak odpowiedzialności.

W naszej opinii [32] doraźne i rozwojowe potrzeby krajowego rynku olefin i aromatów mógłby zaspokoić kompleks rafineryjny przerabiający w kierunku aromatów (0,6 mln t) i olefin (1 mln t) 6 mln t ropy naftowej rocznie, bliski modelowej koncepcji opracowanej w 1989 r. w Zakładach Azotowych Kędzierzyn (K. Chmielewski) i bezowocnie praktycznie implementowanej w 1995 r. w Blachowni Śląskiej [33].

## PODSUMOWANIE

Bez zrównoważenia potrzeb w zakresie podstawowych chemikaliów platformowych na krajowym obszarze wytwórczym, rozwój *down-stream* ciągle potężnego sektora WSCh w Polsce nie jest możliwy. Nie można również, w obecnej konkurencyjnej i politycznej sytuacji na światowym rynku, opierać rozwoju sektora na bazie importu podstawowych chemikaliów (w nieodległej historii mieliśmy już porażki inwestycyjne wynikające z podjętego ryzyka, istotne też jest pogłębianie deficytu w handlu zagranicznym chemikaliami). Wreszcie, co niezwykle ważne w kontekście tworzenia nowego obszaru wytwórczego polimerów inżynierskich, jak wskazano wcześniej, metody ich wytwarzania są szeroko zdywersyfikowane. O ich wyborze decyduje *know-how* dostosowany do dostępnych i ekonomicznie opłacalnych surowców bazowych. Rozwój łańcucha produktowego sektora WSCh w dół strumienia jest jednocześnie impulsem do rozwoju procesów wytwarzania chemikaliów bazowych, a więc łańcucha integracji surowcowo-produkcyjnej spółek chemicznych.

Jest to niezwykle istotne ze względu na interesy ich większościowego udziałowca i bezpieczeństwo gospodarcze państwa.

Tworzywa inżynieryjne, a w szczególności polimery o właściwościach specjalnych, znakomicie spełniają warunki stawiane chemikaliom i materiałom wydłużającym łańcuch produktowy. W tej roli w historii już się sprawdziły (koncepcja Tarnowa II), a jak wynika z realistycznych prognoz, dla Europy stanowią jedną z niewielu szans na konkurencyjność na rynku światowym. Spółki Skarbu Państwa i ich szeroko rozumiane zaplecze rozwojowe są kompetencyjnie i tradycyjnie przygotowane do podejmowania wyzwań związanych z uruchomieniem produkcji polimerów inżynieryjnych. Pierwzoplanowy cel to produkcja poliwęglanów (skala rzędu 90–120 tys. t/r.), na drugim planie zdaniem autorów jest wytwarzanie poli(metakrylanu metylu) (skala rzędu 80 tys. t/r.), doskonale wpisujące się w KIS *Intelligentny Dom*, a ponadto uzasadniające zwiększanie mocy przerobowych polskiego fenolu, a powstałe ostatnio w obszarze metakrylanu metylu zamorskie moce wytwórcze BASF nie powinny stanowić hamulca tego rozwoju.

ABS jest materiałem doskonałym, pożądanym na naszym rynku. Brak doraźnych perspektyw uruchomienia produkcji akrylonitrylu w kraju oddala jednak perspektywę podjęcia produkcji ABS.

W peletonie światowego wyścigu petrochemicznego właśnie trwa ucieczka i jak zwykle w sportach wyczynowych, będą decydować nie tylko siły, ale również szybkość reakcji.

#### LITERATURA

- [1] Malinowski D.: *Gazeta Wyborcza* **2002**, 15 czerwca.
- [2] Malinowski D.: *Gazeta Wyborcza* **2003**, 7 lutego.
- [3] dane GUS.
- [4] *Engineering Plastics, A Global Market overview*, Industry Experts 2013.
- [5] *Pat. US* 4 473 503 (1985).
- [6] *Pat. US* 3 751 506 (1973).
- [7] *Pat. US* 4 107 224 (1978).
- [8] *Pat. US* 2 414 585 (1947).
- [9] *Pat. US* 3 205 179 (1979).
- [10] *Pat. US* 8 300 687 (1981).
- [11] *Pat. US* 5 449 980 6 (1995).
- [12] *Pat. US* 5 523 452 (1996).
- [13] *Pat. US* 5 847 189 (1998).
- [14] *Pat. US* 5 391 692 (1995).
- [15] Nexant Chemsystems' PERP report 99/00-2 (2001).
- [16] *Pat. US* 4 613 684 (1986).
- [17] *German Offen* 2 065 692 (1975).
- [18] *Pat. US* 3 875 220 (1975).
- [19] *Pat. US* 4 118 588 (1978).
- [20] *Pat. GB* 1 573 272 (1986).
- [21] Wittcoff H.A.: *Journal of Chemical Education* **1979**, 56, 654.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ed056p654>
- [22] *Pat. US* 4 080 374 (1978).
- [23] *Pat. US* 4 339 395 (1982).
- [24] *Pat. US* 4 958 042 (1990).
- [25] Nexant Chemsystems' PERP report 98/99S1 (1998).
- [26] Kruger A., Tkacz B.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92, 148.
- [27] Kiedik M., Akhmetov F.: *Przemysł Chemiczny* **2015**, 94, 677.  
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2015.5.3>
- [28] „Strategia dla przemysłu chemicznego w Polsce 2001–2010”, Ministerstwo Gospodarki, 2001.
- [29] „Aktualizacja prognoz rozwoju strategicznego krajowego przemysłu chemicznego do 2015 r.”, Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, Warszawa 2008.
- [30] „Program rozwoju strategicznego przemysłu chemicznego w Polsce do 2020 r.”, Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego (dla Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego), Warszawa 2011.
- [31] „Program inwestycyjny rozwoju produkcji przemysłu chemicznego”, Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, Warszawa 2013.
- [32] Kijeński J.: *Przemysł Chemiczny* **2016**, 95, 687.
- [33] Chmielewski K.: *Chemik* **1995**, 48, 283.

Otrzymano 9 III 2017 r.

#### Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications. Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 4–5 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4 miesiące od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.