

УДК 661.725.822

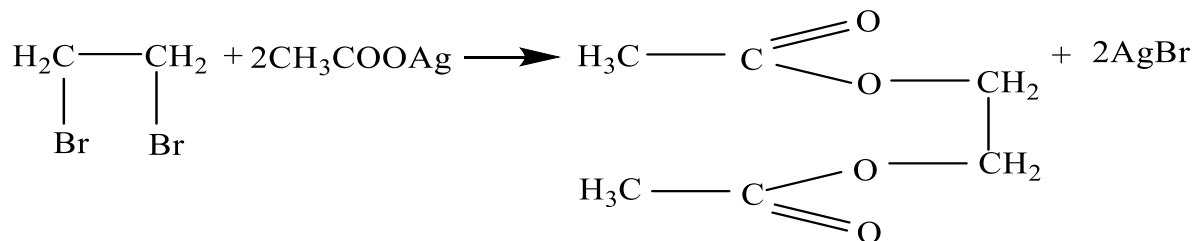
ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Бирюкова Д. А., студент гр. ХОмоз-231, II курс
Руководитель: Боркина Г. Г., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

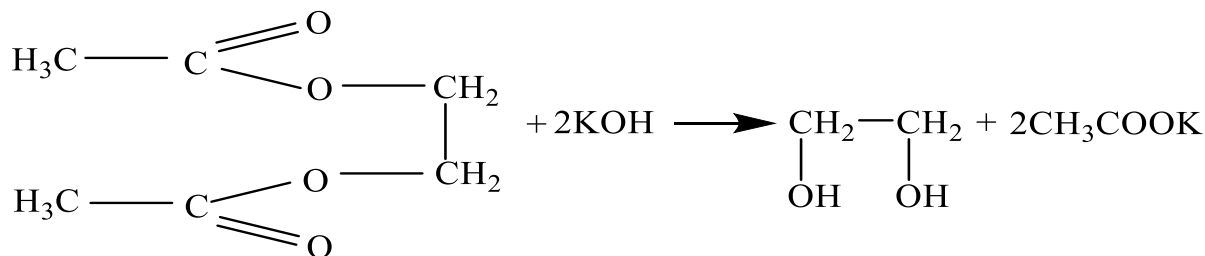
Этиленгликоль на сегодняшний день имеет большое значение и находит свое применение во многих сферах нашей жизни. Его используют в качестве компонента тормозных жидкостей и производстве полиэтилентерефталата, в качестве теплоносителя в системах жидкостного охлаждения компьютеров, высокотемпературных растворителей, также в производстве целлофана, полиуретанов, как растворитель красящих веществ, в составах противообледенителей для автомобильных стекол и самолетов, низкотемпературных жидкостей. Также этиленгликоль используют для поглощения воды при добыче газа [1].

Впервые этиленгликоль был получен Вюрцем в 1859 году из дибромэтана в две стадии.

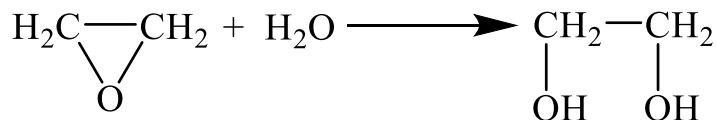
Первая стадия включает в себя взаимодействие дибромэтана с ацетатом серебра при нагревании, в результате образуется этиленгликольдиацетат:



Вторая стадия представляет гидролиз этиленгликольдиацетата калиевой щелочью, в результате которого получается этиленгликоль [1]:



На данный момент основным промышленным способом получения этиленгликоля является гидратация оксида этилена. Реакцию проводят без катализатора:



В результате кроме основного продукта образуются побочные продукты, в основном, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль и некоторое количество полимергомологов этиленгликоля, которые нашли свое применение в промышленности в качестве сырья и растворителей нефтехимической отрасли, также триэтиленгликоль используют в пищевой и косметической промышленности [2].

Процесс некаталитической гидратации происходит в жидкой фазе, при большом избытке воды. Такой подход позволяет предотвратить образование высших гликолей в результате реакции этиленгликоля с этиленоксидом. Реакция проводится в гомогенных условиях в адиабатическом реакторе при температуре 150-200°C и давлении 2 МПа. Исходная смесь предварительно подогревается паром, подается сверху колонны и по центральной трубе поступает вниз реактора, исходная смесь подогревается реакционной массой. Выход продукта составляет 92%.

Преимуществами метода являются низкие затраты на сырьевые ресурсы, возможность найти применение высшим гликолям в промышленности, не утилизируя их. Однако этот способ не лишен недостатков, прежде всего это большие затраты на энергоресурсы. Так как процесс идет в условиях большого избытка воды, а именно в 15 кратном превышении воды по сравнению с этиленоксидом, необходимо выпаривание воды из полученного продукта. Кроме того, несмотря на избыток воды, полученный этиленгликоль реагирует с этиленоксидом, что приводит к образованию диэтиленгликоля и триэтиленгликоля [2].

Кроме способа некаталитической гидратации этиленоксида существуют способы каталитической гидратации с помощью различных катализаторов, например, серной кислоты, неорганических солей, ионообменной смолы и т.д. Различают процессы с гомогенным и гетерогенным катализатором.

Процесс с гомогенными катализаторами чаще всего применяют в производстве в две стадии, в которых этиленоксид сначала взаимодействует с оксидом углерода (IV) с образованием этиленкарбоната в одном или нескольких реакторах. Реактор представляет собой двухфазный проточный аппарат, работающий при давлении от 0,8 до 3,0 МПа, в диапазоне температур от 50 до 180 °C. В каждый из реакторов карбоксилирования подают жидкий циркуляционный поток, при этом жидкость удаляют из реактора и подают повторно в нижнюю секцию. Температура потока может меняться в зависимости от нужных условий в реакторе карбоксилирования.

Вторая стадия включает в себя подачу потока, содержащего этиленкарбонат в один или более реакторов гидролиза, где поток этиленкарбоната вступает в реакцию с водой в присутствии катализатора с образованием водного потока этиленгликоля. В качестве катализатора могут применять основные соли щелочных металлов (карбонат калия, гидроксид калия и т.д.).

Реактор второй стадии представляет собой аппарат с перегородками, если реакторов несколько, то предпочтительно, чтобы они были соединены последовательно. Температура в реакторе 100-200°C, давление от 0,1 до 3

МПа. Полученный этиленгликоль уходит на сушку и очистку для удаления воды. Выход этиленгликоля составляет 97%.

По сравнению с применяемым в промышленности способом, этот способ имеет ряд недостатков: в процессе образуется оксид углерода (IV), а также для катализатора нужна дополнительная аппаратура, что невыгодно с экономической точки зрения. Также дополнительная аппаратура необходима для выделения каталитических солей из реакционного раствора [3]. Очевидным достоинством способа является устранение основного недостатка некаталитической гидратации - большие энергозатраты на удаление воды, т.к. каталитический процесс дает возможность получать достаточно концентрированный продукт. Однако, основным достоинством является увеличение выхода этиленгликоля, снижение доли побочно образующихся полигликолей.

Следующий процесс, гидратация с гетерогенным катализатором, включает в себя сначала получение сырьевого потока водного этиленоксида. Затем идет объединение сырьевого потока каталитической гидратации с рециркулирующим разделенным потоком, в результате чего получают так называемый первый входной поток, который подают в первый адиабатический реактор. Температура на входе первого адиабатического реактора должна быть в пределах от 50 до 90 °С.

В первом адиабатическом реакторе происходит гидратация этиленоксида до этиленгликоля в присутствии сильноосновной анионообменной смолы (первый катализатор). Образующийся в реакторе сырьевой поток, кроме этиленгликоля и воды содержит непрореагировавший этиленоксид.

Далее происходит объединение этого потока с рециркулирующим потоком и уже объединенный поток, падает на вход второго адиабатического реактора, в котором температура находится в пределах от 70 до 110 °С.

Во втором адиабатическом реакторе происходит гидратация этиленоксида в присутствии катализатора на основе ионообменной смолы, имеющей бикарбонатную или моноцитратную функциональную группу (второй катализатор). Поток на выходе из второго реактора кроме гликоля и воды также содержит остатки этиленоксида, его подвергают сжатию и делят на рециркулирующий поток и прямой поток.

Рециркулирующий поток разделяется на две части, одна из которых идет вход первого адиабатического реактора, а вторая на вход второго адиабатического реактора. Прямой поток подается в некаталитический трубчатый реактор для завершения гидратации этиленоксида. Стоит заметить, что в реакторе некаталитической гидратации образуется дополнительное количество диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и высших гликолей. Выход моноэтиленгликоля по этому способу составляет 98 % [4].

Следует отметить, что на этапе реализации процесса возможны затруднения связанные с его многостадийностью, а именно, запуск такой схемы возможен только на новых заводах. Кроме того определенные трудности могут возникнуть при замене катализатора, которая требует отключения каталитической установки, в которой он содержится. Очевидно, что метод требует

больших затрат ресурсов, что делает его не таким привлекательным по сравнению с некаталитической гидратацией этиленоксида, которая в настоящее время распространена в промышленном производстве этиленгликоля.

Однако, необходимо подчеркнуть, что гидратация этиленоксида на ионообменной смоле имеет перед рассмотренными ряд таких преимуществ как:

- наибольший выход продукта и более высокая селективность;
- решение проблемы с отводом тепла из реакционной зоны, так как в каждый реактор подается рециркулирующий поток, содержащий этиленоксид, что дает возможность снизить температуру и предотвратить набухание катализатора, то есть создается эффект промежуточного охлаждения;
- отсутствие необходимости разделения катализатора и реакционной массы;
- ряд относительно простых в конструкционном отношении адиабатических низкотемпературных реакторов [4].

Список литературы:

1. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена: учебник / К. С. Казанский, А. М. Мирошников. – Москва: Химия, 1976. – 376с. – Текст: непосредственный.
2. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. / Репринтное воспроизведение издания 1988г. – Москва: Альянс, 2013. – 592с. ISBN 5-7245-0008-6 – Текст: непосредственный.
3. Патент 2599828. Российская Федерация. МПК C07C29/09 (2006.1), C07C29/12 (2006.1), C07C31/20 (2006.1), C07D301/04 (2006.1), C07D301/32 (2006.1), C07D303/04 (2006.1), C07D317/38 (2006.1). Способ получения этиленгликоля № 2013140451/04: заявл., 30.01.2012: опублик. 20.10.2016 / Ван Огтроп Я, Смардейк А, Стихтер Х. – 12 с.: URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_37841427_30390298.pdf (дата обращения 12.03.2025). – Текст: электронный.
4. Патент 2796341. Российская Федерация. МПК C07C29/10 (2006.01), C07C31/20 (2006.01). Способ улучшения производства этиленгликоля № 202013689: заявл., 30.04.2019: опублик. 22.05.2023 / Ямада Ю,Биллинг Б, Макговерн Ш. – 25 с.: URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_54053199_12078835.PDF (дата обращения 16.03.2025). – Текст: электронный.