

Даний винахід стосується способу одержання моноетиленгліколю високої чистоти.

У великому технічному масштабі моноетиленгліколь одержують за допомогою гідролізу окису етилену, відпарювання води і дистиляційного очищення. Для підвищення селективності гідролізу окису етилену (надалі позначеної скороченням ОЕ) забезпечують роботу реактора гідролізу з великим надлишком води (з масовим співвідношенням води до окису етилену в межах від 4:1 до 15:1). У результаті цього може бути знижена частка виходу гліколей, зокрема, диетиленгліколю, триетиленгліколю і т.д. Звичайно реактор гідролізу працює при температурах у діапазоні від 120° С до 250°С і тисках у діапазоні від 30 до 40 бар. Спочатку продукт гідролізу піддається відпарюванню води до її залишкового вмісту в межах від 100 до 200 мільйонних часток, а потім поділу на різні види гліколю у чистому вигляді.

Відпарювання води здійснюється, як правило, у колонах, розташованих у каскадній схемі по ступені зниження тиску. У розумінні економії витрати тепла тільки випарник куба першої колони, яка працює під тиском, обігрівается, як правило, парою з боку, все-таки інші колони обігріваються вторинною парою відповідно попередньої колони. Подача сировини здійснюється відповідно в куб колон, під першу тарілку, оскільки для поділу води і гліколей не потрібно наявності відгінного блоку. У залежності від вмісту води в продукті реактора гідролізу і рівнів тиску температури пари з боку, використовуваного для обігріву випарника першої колони, каскад відпарювання води може мати від 2 до 7 колон, які працюють під тиском. До блоку відпарювання води під тиском примикає блок відпарювання під вакуумом, цей процес здійснюється, як правило, в одній колоні за допомогою відгінного блоку. Одержувана при цьому вода повертається в процес перед реактором гідролізу. Збезводнений розчин, який містить гліколі, розділяється в декількох колонах на чисті речовини. Продукти у вигляді моно- (МЕГ), ди- (ДЕГ) і триетиленгліколю (ТЕГ) відбираються відповідно у вигляді продуктів верха колон, усі наступні гліколі одержують у вигляді суміші, названої поліетиленгліколем (ПЕГ), як продукт куба останньої колони.

Звичайні установки для одержання гліколю мають поряд із продуктивними потоками усього лише один єдиний інший вихід, так назване здування оцтового альдегіду на випарнику куба другої колони відпарювання води під тиском, де відбувається відбір неконденсованої частини вторинної пари, використовуваної для обігріву першої колони. Таким чином, побічні компоненти, які попадають на установку одержання гліколю з потоком води/окису етилену або ж утворюються на цій установці в результаті побічних реакцій, можуть бути виведені з неї тільки через здування оцтового альдегіду або через продуктивні потоки.

В останньому вказаному варіанті страждає якість продукції, тому він є небажаним.

Дотепер оптимізація на установках виробництва гліколей проводилася тільки по їхніх основних задачах, зокрема, по зниженню енерговитрат і капіталовкладень у блоках відпарювання води і дистиляційного очищення. Останнім часом пред'являються усе більш строгі вимоги до якості моноетиленгліколю, зокрема, до вмісту побічних компонентів. Мається дві якості продуктового моноетиленгліколю: технічний (антифризний), який відповідає невисоким вимогам, призначений для використання в якості хладагенту, і волоконний, який відповідає високим вимогам, призначений для використання при виробництві штучного волокна. У специфікаціях на волоконний моноетиленгліколь у залежності від замовника потрібно вміст вільних альдегідів у перерахуванні на оцтовий альдегід по спектрофотометричній методиці визначення у вигляді синього комплексу MBTX (триметил-2-бензотіазоліонгідрозонхлоргідрат) від 7 до 20 мільйонних частин і мінімальне ультрафіолетове світлопропускання при довжині хвилі 220 нм від 76% до 80%, а при довжині хвилі 275 нм - від 90% до 95%. Виміру вмісту вільних альдегідів сприяє, зокрема, наявність формальдегіду (ФА), оцтового альдегіду (ОА) і глікольальдегіду. Активні в ультрафіолетових променях субстанції, які знижують світлопропускання в ультрафіолетових променях (так названі шкідники), у значній мірі невідомі і вже в концентраціях менше 1 мільйонної частини роблять продукт не відповідної специфікації. Прикладами такого роду є акролеїн і кротоновий альдегід.

Заявка на патент Японії А-60,089,439 описує спосіб очищення моноетиленгліколю за допомогою вакуумної перегонки з подачею інертного газу. За допомогою потоку азоту виводять із процесу переважну частину побічних компонентів і одержують гліколь високого ступеня чистоти, придатний для виробництва волокна. Але недоліком цього способу є те, що для ефективного видалення побічних компонентів потрібна велика кількість азоту. Це приводить до небажаних втрат продукту у відпрацьованому газі і до неприпустимо високого динамічного навантаження по рідині на колону дистиляції.

Заявка на патент ФРН А-1 942 094 описує спосіб очищення моноетиленгліколю в колоні дистиляції за допомогою водяної пари, при якому завдяки водяної пари летючість забруднень підвищується в порівнянні з летючістю моноетиленгліколю.

Заявка на патент Канади С-133050 описує спосіб очищення моноетиленгліколю за допомогою подачі бісульфітних іонів з наступною обробкою на аніонозмінних смолах.

Далі, відомі способи очищення моноетиленгліколю, при яких утворення побічних компонентів повинне бути знижено за рахунок зміни конструкції апаратури і за рахунок використовуваних при цьому матеріалів. Заявка на патент ФРН А-19602116 описує спосіб очищення моноетиленгліколю на апаратурі, поверхня якої оброблена сполуками фосфору, котрі відновлюють. Але згадані вище способи мають той недолік, що для одержання моноетиленгліколю високого ступеня чистоти необхідні присадні речовини або додаткові заходи щодо оформлення апаратури.

Задачею даного винаходу є надання простого способу дистилятивної перегонки для одержання моноетиленгліколю високої чистоти без використання присадних речовин або спеціальних матеріалів. Виведення із процесу побічних компонентів, що негативно впливають на якісні показники, повинно переважно здійснюватися у водяних потоках відходів з максимальним вмістом гліколю 1% мас., при цьому концентрація побічних компонентів у цих потоках повинна бути підвищена в 10 -100 разів, у противному випадку буде утворюватися занадто велика кількість стоків.

Рішення знайдене у використанні способу дистиляційного одержання моноетиленгліколю високої чистоти з продукту гідролізу окису етилену за допомогою відпарювання води під тиском, переважно в каскадній схемі, відпарювання води під вакуумом і наступного дистиляційного очищення. Таким чином, даний винахід відрізняється тим, що видалення води під тиском відбувається в колоні з відгінним блоком, який має принаймні одну ступінь поділу, переважно від 2 до 10 ступіней поділу, особливо переважно від 3 до 6 ступіней поділу, і що частина потоку верха колони (або колон) відпарювання виводиться з процесу за

допомогою відгінного блоку.

Було виявлено, що знижуючи якість продукції побічні компоненти можуть бути особливо ефективно відібрані у визначених точках процесу. Установлення цих точок не є простим, оскільки поводження цих побічних компонентів у силу складних умов фазової рівноваги до цього часу не могло бути оцінене досить добре. Тому на звичайних великотонажних виробництвах був передбачений тільки дуже грубо наближений відбір для зверхлегкозакипаючих побічних компонентів, так названої здувки оцтового альдегіду на випарнику куба другої колони відпарювання води під тиском. Цей відбір не оптимізований, оскільки поводження побічних компонентів у значній мірі було невідомим або ж не враховувалося при оформленні процесу.

Ці компоненти поділяють по кривій їхнього розгину на три класи в такий спосіб:

1. Низькозакипаючі компоненти, які мають летючість нижче летючості води (зокрема, оцтовий альдегід, формальдегід у чистій воді, акролеїн).

2. Компоненти з температурою кипіння в середньому діапазоні, які мають значення летючості в діапазоні від летючості по воді до значення летючості по моноетиленгліколю (зокрема, формальдегід у водяних розчинах, котрі містять гліколь, формальдегід у збезводненому моноетиленгліколі, глікольальдегід, кротонівий альдегід).

3. Високозакипаючі компоненти, які мають летючість нижче летючості моноетиленгліколю (зокрема, високомолекулярні альдегіди, шкідливі субстанції, котрі знижують світлопропускання в ультрафіолетових променях).

Відповідно до даної заявки відбір побічних компонентів, зокрема, легкозакипаючих, краще здійснюється на стадії відпарювання води під тиском. Для цього колона відпарювання води під тиском або принаймні перша колона каскаду відпарювання води під тиском оснащується відгінним блоком, який має принаймні одну ступінь поділу, переважно від 2 до 10 ступіней поділу, особливо переважно від 3 до 6 ступіней поділу, при цьому потік верха колони (або колон) відпарювання води під тиском виводиться з процесу за допомогою відгінного блоку.

Звичайні великотонажні виробництва мають так названу здувку оцтового альдегіду на випарнику куба другої колони відпарювання води під тиском: тут здійснюється конденсація значної частини вторинної пари першої колони відпарювання води, частина, яка несконденсувалася і складає приблизно від 1 до 5% мас. від загальної кількості вторинної пари, виводиться з процесу. Частина вторинної пари, яка залишилася, конденсується в разі потреби в наступному теплообміннику, при цьому тепло конденсації може бути використане в придатній точці загальної схеми процесу. Але при цій традиційній схемі рішення через здувку оцтового альдегіду можуть бути виведені з процесу тільки побічні компоненти, які як складова частина вторинної пари відводяться в першій колоні відпарювання води під тиском. А це - особливо у випадку з формальдегідом - є недостатнім, оскільки летючість формальдегіду у водяних розчинах знижується зі збільшенням змісту гліколю, зокрема, у результаті хімічних реакцій формальдегіду з водою і гліколями. І тому для можливості виділення формальдегіду з продукту куба колони відпарювання води під тиском, який містить гліколь, необхідна наявність у цій колоні або принаймні в першій колоні каскаду відпарювання води під тиском блоку відгону, котрий має принаймні одну ступінь поділу, переважно від 2 до 10 ступіней поділу, особливо переважно від 3 до 6 ступіней поділу. Тільки в тому випадку, якщо формальдегід буде виділений у чисто вторинну пару першої колони, він зможе бути виведений з контуру процесу через здувку оцтового альдегіду разом з оцтовим альдегідом. При цьому відділення формальдегіду в блоці відгону йде тим краще, чим вища температура і відповідно тиск у колоні відпарювання води під тиском або у першій колоні каскаду відпарювання під тиском і чим більше води міститься в продукті на виході з реактора. Можна заощадити дві додаткові тарілки в блоці відгону, якщо конструктивно виконати випарник куба колони з "відділеним кубом" відповідно до заявки на патент ФРН С-3338488.

Кількість виведених побічних компонентів, зокрема, оцтового альдегіду і формаліну залежить від того, скільки виводиться з контуру процесу стоків. Але при цьому кількість вторинної пари, яка несконденсувалася у випарнику куба другої колони відпарювання води, не може бути довільно високим за умовами енергетичної схеми і регулювання. Був розроблений особливо переважний варіант способу, за яким можливе подальше виділення побічних компонентів з конденсованої вторинної пари за допомогою стріпінгу паром. Насичений побічними компонентами пар стріпінгу може бути в наступному енергетично використаний у придатній точці процесу. Тому для стріпінгу водяною парою не потрібно додаткової енергії, потрібний тільки додатковий апарат. Вивід побічних компонентів особливо ефективний у тому випадку, якщо відпарювальний погон подається як флегма в першу колону відпарювання води, оскільки в результаті цього повернення вміст альдегіду у верхній частині першої колони відпарювання води під тиском і в стріпінг-колоні зростає й у такий спосіб збільшується також і частка, виведена з процесу.

Позитивним є випадок, коли температура в зоні нижче точки введення сировини складає більше 80°C, переважно в діапазоні від 100°C до 250°C, особливо переважно в діапазоні від 115°C до 230°C. Тиск у блоці відгону складає принаймні 1 бар, переважно в діапазоні від 2 до 30 бар.

Позитивною є ситуація, коли потік верха колони (або колон) відпарювання води під тиском, яке має блок відгону, виводиться в парціальний конденсатор і в стріпінг-колоні, зокрема, на стріпінг водяною парою, а збагачений побічними компонентами газоподібний потік (або потоки) виводиться з контуру процесу.

Позитивним є випадок, коли парціальний конденсатор і/або стріпінг-колона працюють при температурах вище 90°C, переважно в діапазоні від 120°C до 250°C.

Нижче даний винахід більш докладно пояснюється на підставі креслення, а також прикладів виконання.

Окремо представлені:

Фігура 1: Схема великовантажного виробництва одержання гліколю за рівнем техніки.

Фігура 2: Схема особливо переважного способу одержання гліколю відповідно до даного винаходу.

Фігура 3: Приклад виконання заявленого способу з однією колоною відпарювання води під тиском, оснащеною блоком відгону і вузлом виводу побічних компонентів у вигляді потоку верха колони, а також з наступним концентруванням в парціальному конденсаторі і стріпінг-колоні.

На фігурі 1 представлена схема великовантажного виробництва одержання гліколю відповідно до рівня

техніки. Суміш води й окису етилену з масовим співвідношенням "вода:окис етилену" у діапазоні від 4:1 до 15:1 подається в реактор гідролізу 1 і потім на відпарювання води під тиском, який у даному випадку представлений у вигляді каскаду з трьох колон 2, 3 і 4, розташованих у порядку зниження тиску. Точка введення живлення колон 2, 3 і 4 знаходиться відповідно в кубі. Потік вторинної пари першої колоні 2 відпарювання води під тиском конденсується у випарнику куба другої колоні 3 відпарювання води під тиском, а частина, яка не сконденсувалася, так називана здувка оцтового альдегіду (В/ОА, тобто "вода/оцтовий альдегід"), виводиться з процесу. Конденсат вторинної пари колон 2, 3 і 4 відпарювання води під тиском повертається в процес перед реактором гідролізу 1. Продукт куба останньої колоні 4 відпарювання води під тиском подається в середню частину колоні вакуумного відпарювання води. Вторинна пара, яка містить в основному воду, з колоні 5 вакуумного відпарювання води також конденсується і повертається в процес перед реактором гідролізу 1. Продукт же кубу колоні 5 вакуумного відпарювання води подається в колону 6, призначену для дистиляційного очищення моноетиленгліколю, з якої відбираються моноетиленгліколь у вигляді продукту верха колоні, а також побічні компоненти, зокрема, формальдегід, глікольальдегід і шкідливі субстанції. Продукт куба колоні 6 дистиляційного очищення моноетиленгліколю подається в колону 7, призначену для дистиляційного очищення діетиленгліколю, з якої у вигляді продукту верха колоні відбирається чистий діетиленгліколь і продукт куба якої подається в наступну колону 8, призначену для дистиляційного очищення триетиленгліколю. Продукт верха колоні дистиляційного очищення триетиленгліколю являє собою чистий триетиленгліколь, а продукт куба колоні 8 містить суміш гліколей, котра позначається як поліетиленгліколь.

На відміну від цього на фігурі 2 представлено великовантажне виробництво для одержання моноетиленгліколю високої чистоти за даною заявкою. У протиположній технологічній схемі на фігурі 1 точка введення живлення першої колоні 2 відпарювання води під тиском розташованим вище і при цьому ця відпарювальна колонна 2 має блок відгону, оснащений тарілками в кількості від 2 до 6.

Інша відмінність у порівнянні зі способом, представленим на фігурі 1, полягає в тому, що вторинна пара першої відпарної колоні 2 після парціальної конденсації у випарнику куба відпарної колоні 3 звільняється за допомогою водяної пари в стріпінг-колоні від побічних компонентів. Газоподібний потік, який містить побічні компоненти (В/О А/ФА, тобто "вода/оцтовий альдегід/формальдегід") виводиться з процесу.

На фігурі 3 представлений приклад відповідного даній заявці оформлення відпарювальної колоні 2 під тиском, оснащеної блоком відгону, а також стріпінг-колоною 9 для концентрування побічних компонентів перед їхнім виводом з процесу. Точка підведення дистилюючого потоку 21, який містить гліколь, знаходиться на п'ятій тарілці відпарюваної колоні 2, оснащеної двадцятьма ковпачковими тарілками, продукт верхньої частини якої 23 подається після часткової конденсації у вигляді потоку 26 у стріпінг-колоною 9, оснащену десятьма ковпачковими тарілками, і звільняється в протитокі водяної пари 29 від побічних компонентів. Газоподібні потоки 25 і 27, які містять побічні компоненти, виводяться з процесу. Парціальний потік продукту куба стріпінг-колоні 9 утворює як потік 9 флегми колоні відпарювання води 2. Склад потоків з 21 по 29 для способу за даною заявкою наведений у таблиці 1а. Для порівняння в таблиці 1б наведений склад потоків з 21 по 29 для способу, використовуваному за рівнем техніки, тобто з колоною відпарювання води під тиском, яка не має блоку відгону і стріпінг-колоні.

Таблиця 1а

№ потоку		21	22	23	24	25	26	27	28	29
		Продукт реактора гідролізу	Продукт колоні 2	Вторин. пара колоні 2	Флегма	Відпрацьований газ конденсатора	Конденсат	Відпрацьований газ стріпінгу	Повернення води	Пара стріпінгу
Загальний потік	кг/год	124,38	84,46	51,891	11,975	0,8	51,091	1,531	39,14	1,5
Температура	°C	235	183	178	178	178	178	178	178	200
		Рідкий	Рідкий	Газ	Рідкий	Газ	Рідкий	Газ	Рідкий	Газ
Вода	%мас.	77,58	67,00	99,97	99,98	99,76	99,97	99,80	99,98	100
Моноетиленгліколь	%мас.	18,30	26,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Діетиленгліколь	%мас.	3,25	4,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Триетиленгліколь	%мас.	0,71	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Тетраетиленгліколь	%мас.	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Оцет, альдегід	%мас.	0,00	0,00	0,01	0,00	0,14	0,00	0,11	0,00	0,00
Формальдегід	%мас.	0,01	0	0,02	0,02	0,09	0,02	0,09	0,02	0,00
Оцет, альдегід	Мільйонних частин мас.	26	24	64	10	1434	43	1071	10	0
Формальдегід	Мільйонних частин мас.	94	100,00	231	192	935	219	934	192	0
Сума		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Вода	г/год	96497,1	56588,2	51875,7	11972,6	798,1	51077,6	1527,9	39132,1	1500,0
Моноетиленгліколь	г/год	22765,3	22770,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Діетиленгліколь	г/год	4046,5	4047,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Триетиленгліколь	г/год	883,5	883,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Тетраетиленгліколь	г/год	172,8	172,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Оцет, альдегід	г/год	3,2	0,0	3,3	0,1	1,6	2,2	1,6	0,4	0,0
Формальдегід	г/год	11,7	2,0	12,0	2,3	1,4	11,2	1,4	7,5	0,0

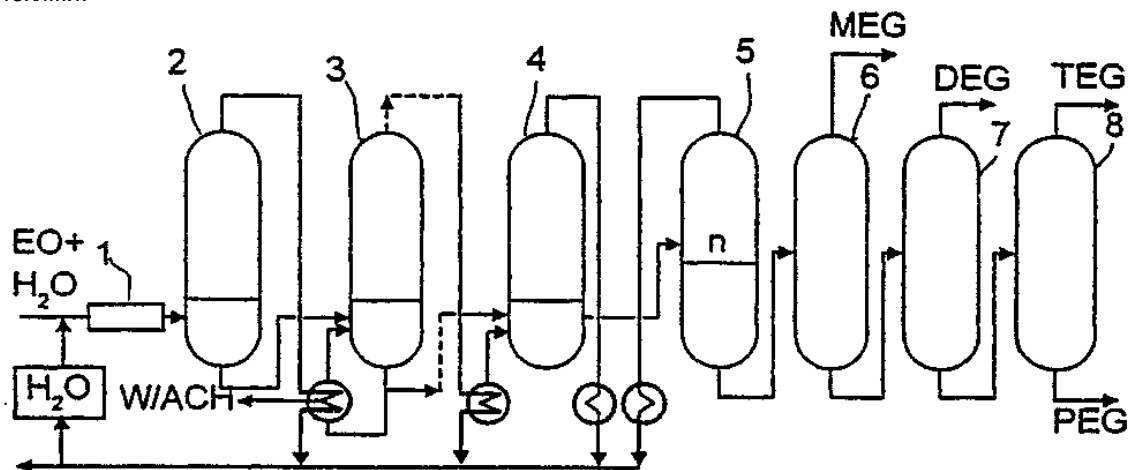
Таблиця 1б

№ потоку		21	22	23	24	25	26	27	28	29
		Продукт реактора гідролізу	Продукт колоні 2	Вторин. пара колоні 2	Флегма	Відпрацьований газ конденсатора	Конденсат	Відпрацьований газ стріпінгу	Повернення води	Пара стріпінгу
Загальний потік	кг/год	124,42	84,47	51,925	11,975	0,8	51,125		39,15	0
Температура	°C	235	183	178	178	178	178	0	178	

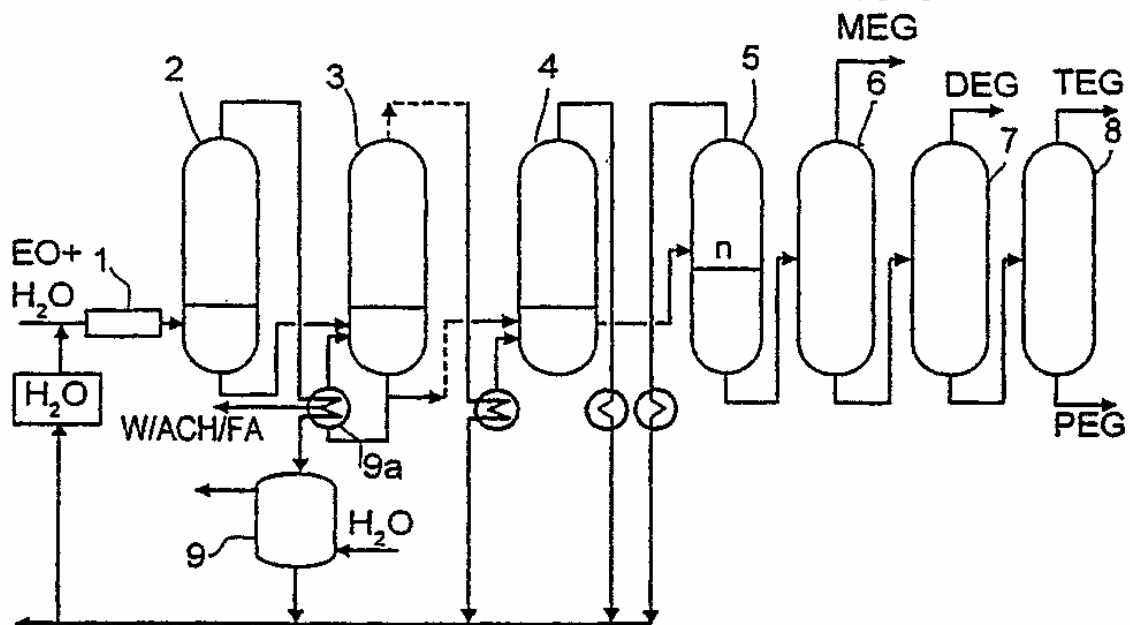
		Рідкий	Рідкий	Газ	Рідкий	Газ	Рідкий		Рідкий	
Вода	%мас.	77,58	67,00	99,98	99,98	99,78	99,98		99,98	
Моноетиленгліколь	%мас.	18,30	26,96	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Диетиленгліколь	%мас.	3,25	4,79	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Триетиленгліколь	%мас.	0,71	1,05	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Тетраетиленгліколь	%мас.	0,14	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Оцет, альдегід	%мас.	0,00	0,00	0,01	0,00	0,15	0,00		0,00	
Формальдегід	%мас.	0,01	0,01	0,02	0,02	0,07	0,02		0,02	
Оцет, альдегід	Мільйонних частин мас.	26	3	67	45	1508	45	0	45	
Формальдегід	Мільйонних частин мас.	94	55	173	165	701	165	0	165	
Сума		100,00	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00	
Вода	г/год	96528,1	56594,9	51912,5	11972,5	798,2	51114,3		39141,8	
Моноетиленгліколь	г/год	22772,6	22772,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Диетиленгліколь	г/год	4047,8	4047,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Триетиленгліколь	г/год	883,8	883,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Тетраетиленгліколь	г/год	172,8	172,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Оцет, альдегід	г/год	3,2	0,3	3,5	0,5	1,2	2,3		1,7	
Формальдегід	г/год	11,7	4,6	9,0	2,0	0,6	8,4		6,5	

За заявленим способом одержують продуктивний потік 22 з першої колони від-парення води під тиском з меншою кількістю забруднень (0,0г/год оцтового альдегіду і 2,0г/год формаліну) у порівнянні з виробництвом за рівнем техніки (0,3г/год оцтового альдегіду і 4,6г/год формальдегіду).

За заявленим способом з процесу виводиться 1,1г/год оцтового альдегіду і 0,7г/год формальдегіду в потік 25, а також 1,6г/год оцтового альдегіду і 1,4г/год формальдегіду в потік 27 у порівнянні усього лише з 1,2г/год оцтового альдегіду і 0,6г/год формальдегіду в потік 25, як це забезпечується способом за рівнем техніки.



Фіг. 1



Фіг. 2

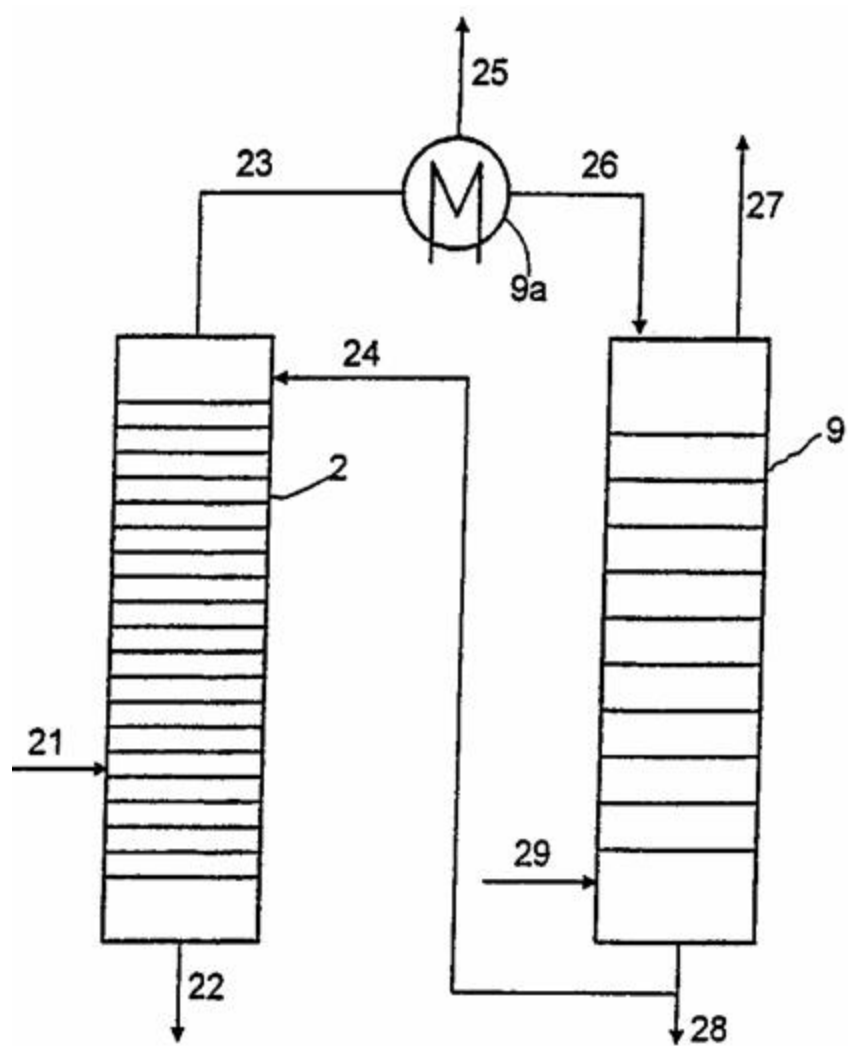


Fig. 3