

УДК 661.725.822

А. И. Гараев, В. М. Бабаев

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ключевые слова: этиленгликоль, диэтиленгликоль, упарка раствора гликолей, ионная жидкость, экстракция.

Модель производства гликолей спроектирована с помощью программы AspenTech HYSYS v7.2. Технологическая схема производства составлена в программной среде AutoCAD Plant 3D. Определен способ модернизации производства гликолей и проведена экономическая оценка его эффективности.

Keywords: ethylene glycol, diethylene glycol, recovery of glycols from aqueous streams, ionic liquid, extraction.

The model of production of glycols was designed by using the AspenTech HYSYS v7.2 program. Technological scheme was compiled by using software AutoCAD Plant 3D. Way of modernize the production of glycols was defined and economic evaluation of its effectiveness was conducted.

Введение

В настоящее время в России и во всем мире наблюдается рост потребления гликолей. При этом производители не справляются с всевозрастающим спросом, что вызывает дефицит на рынке, несмотря на то, что постоянно строятся и вводятся в эксплуатацию новые заводы по их производству [1].

Огромное количество моноэтиленгликоля (МЭГ) потребляется для производства теплоносителей и охлаждающих жидкостей, при этом еще более грандиозные масштабы имеет их потребление в качестве исходных реагентов в химическом производстве для получения многих синтетических смол и полимеров. Например, синтез материала для бутылок осуществляется по схеме: терефталевая кислота + этиленгликоль + катализатор = полиэтилентерефталат. А из полиэтилентерефталата выдувают бутылки. Из полиэтилентерефталата также изготавливают и другие не менее полезные изделия: синтетические волокна, превосходящие натуральные волокна по прочности, эластичности, термостойкости, обладающие высокой химической стойкостью и биостойкостью [2], применяемые как для изготовления одежды, так и в промышленных целях; пленки, обладающие высокими электроизоляционными свойствами и газонепроницаемостью. Производство полиэтилентерефталата в настоящее время как раз и является самой крупной областью потребления этиленгликоля [3].

Выбор объекта модернизации

Основной поставленной задачей являлась техническая модернизация существующего производства гликолей на ОАО «Казаньоргсинтез» с целью повышения экономической эффективности производства и снижения затрат.

На данном предприятии производство гликолей состоит из следующих стадий:

- гидратация оксида этилена;
- упарка реакционной массы гидратации;
- ректификация обезвоженной реакционной массы.

Гликоли получают по экзотермической некаталитической реакции взаимодействия оксида этилена в трубчатых реакторах с большим избытком воды (1:15 в мольных долях) при высокой температуре и давлении (150–155°C и 1,7–2 МПа), селективность при этом достигает 89–91%. Большой избыток позволяет снизить образование других продуктов (диэтиленгликоля (ДЭГ), триэтиленгликоля (ТЭГ) и высших гликолей) [4]. В результате реакции получается смесь, содержащая 18–20% масс. МЭГа, 1–3% масс. других гликолей и около 80% масс. воды. Очистку гликолей от воды проводят в трехкорпусной выпарной установке. В первой ступени давление составляет 2,2 МПа, во второй – 1,0 МПа, в третьей – 0,5 МПа. Испаренную воду конденсируют и направляют на стадию получения гликолей. На выходе из выпарных аппаратов реакционная смесь содержит до 90% масс. гликолей и направляется на ректификацию для выделения товарных МЭГ, ДЭГ, ТЭГ и кубовых гликолей. В итоге, самой энергозатратной стадией является стадия испарения воды в выпарных аппаратах.

Поэтому, был проведен поиск альтернативной технологии, в результате чего был выбран процесс жидкостно-жидкостной экстракции.

Описание процесса

Процесс жидкостно-жидкостной экстракции рассматривается как альтернативная технология извлечения воды из раствора гликолей. Основной проблемой является правильный выбор экстрагента. В ходе исследований, которые проводил нидерландский ученый Лесли Гарсиа-Чавез [5,6], была выбрана ионная жидкость тетраоктиламмоний 2-метил-1-нафтоат (ТОАМНафт), которая, по мнению авторов, является одной из самых перспективных экстрагентов для экстракции гликолей [5-7]. Процесс жидкостно-жидкостной экстракции для извлечения гликолей происходит в экстракционной колонне Э-100, работающей при температуре 50°C и давлении 0,1 МПа, в которой поток питания противотоком взаимодействует с ионной жидкостью. Поток экстракта, выходящий из экстрактора содержит извлеченную воду, гликоли и ионную жидкость. Очистка экстрак-

та осуществляется в ректификационной колонне К-100, работающей под давлением 0,02 МПа, в которой вода уходит в качестве дистиллята, а в кубе остаются гликоли и ионная жидкость. Так как давление паров ионной жидкости незначительно, то разделить гликоли и ионную жидкость можно путем простого испарения в двухкорпусном аппарате (И-100 и И-200) вместо ректификации. Однако испарение должно осуществляться при очень низких давлениях (0,001 МПа и 0,0001 МПа), чтобы обеспечить высокую чистоту рециркуляционной ионной жидкости (не более 0,14% масс. примесей) при температуре не выше 167°C. В результате упарки получается смесь гликолей, содержащая 80% масс. МЭГа, 15% масс. других гликолей и около 5% масс. воды. При более высокой температуре происходит разложение ионной жидкости. Хотя данная ионная жидкость является гидрофобной с незначительной растворимостью в воде (около 1% масс.), нельзя допускать ее потери в рафинате ввиду ее высокой стоимости. Ионная жидкость подвергается очистке в экстракторе Э-200, где она экстрагируется гексаном, и далее направляется в первый экстрактор Э-100 для очистки гликолей. Из гексана ионную жидкость можно удалить испарением в испарителе И-300[3]. В данной схеме потребление энергии снижается за счет интеграции тепла. Основной энергоемкой операцией является разогрев реакционной массы для испарения воды и гликолей. Тепло горячей реакционной смеси, поступающей из реактора в экстракционную колонну Э-100, используется для нагрева потока, поступающего из куба испарителя И-100 в испаритель И-200 для извлечения гликолей и для нагрева потока экстракта, поступающего из экстрактора Э-200 в испаритель И-300 для отделения гексана от ионной жидкости. Тепло горячей кубовой жидкости из куба испарителя И-200 используется для разогрева потока экстракта, поступающего из экстракционной колонны Э-100 в ректификационную колонну К-100 для извлечения воды. Принципиальная схема представлена на рисунке 1.

В программе AspenTech были спроектированы и рассчитаны блок выпарки воды в трехкорпусной выпарной установке и блок ректификации по технологии аналога, а также блок очистки гликолей (включая жидкостно-жидкостную экстракцию) и блок ректификации по альтернативной технологии. При сравнении энергозатрат было установлено, что предложенная схема блока экстракции позволяет сократить энергозатраты на 73,7% по сравнению с традиционным блоком выпарных аппаратов.

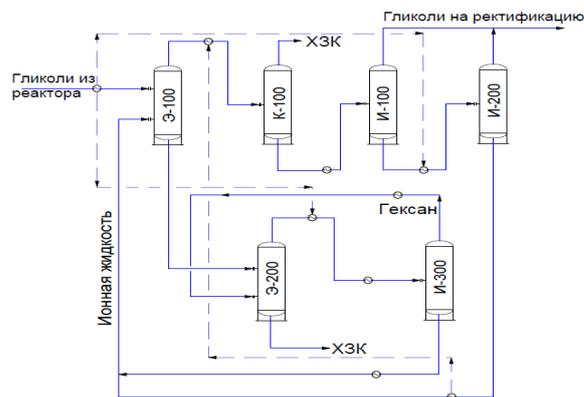


Рис. 1 – Принципиальная схема блока экстракции

В программе AutoCAD Plant 3D была составлена P&ID схема производства с автоматизацией.

Экономический расчет показал, что при модернизации производства гликолей (демонтаж выпарных аппаратов и установка нового оборудования) окупаемость проекта наступает на шестой год с учетом времени на строительство.

Литература

1. Химпром/ Товары и услуги/ Теплоносители/ Этиленгликоль (http://www.химпром24.рф/goods/1130106_4-etilenglikol?r_page=5)
2. Дьяконов Г.С., Клинов А. В., Малыгин А.В., Нургалеева А.А., *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 190-196 (2009).
3. Дьяконов Г.С., Клинов А. В., Малыгин А.В., Нургалеева А.А., *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 197-202 (2009).
4. О.Н. Дымент, Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. Химия, Москва, 1976. 373 с.
5. L.Y. Garcia-Chavez; B. Schuur; A.B. de Haan, Conceptual Process Design and Economic Analysis of a Process Based on Liquid-Liquid Extraction for the Recovery of Glycols from Aqueous Streams. *Eng. Chem. Res.*, 52, 4902-4910 (2013).
6. L.Y. Garcia-Chavez; A.J. Hermans; B. Schuur; A.B. de Haan, COSMO-RS assisted solvent screening for liquid-liquid extraction of mono ethylene glycol from aqueous streams. *Sep. Purif. Technol.*, 97, 2-10 (2012).
- L.Y. Garcia-Chavez; B. Schuur; A.B. de Haan, Liquid-liquid Data for Mono Ethylene Glycol extraction from Water with the New Ionic Liquid Tetraoctyl Ammonium 2-Methyl-1-Naphtoate as Solvent. *J. Chem. Thermodyn.*, 51, 165-171 (2012).

© А. И. Гараев – студ. КНИТУ; В. М. Бабаев – канд. хим. наук, доц. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, babaev@iopc.ru.

© A. I. Garaev - Student group 412-MPI KNRTU; V. M. Babaev - Ph.D., Associate Professor, Department of General Organic and Petrochemical Synthesis Technology KNRTU, babaev@iopc.ru.