

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 экстракта 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 рецикловой 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 спроектирован и рассчитан 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.