

Ахметзянова Э.Д.,

магистрант

3 курс, факультет «ХТОВ»

Нижекамский химико-технологический институт

Россия, г. Нижнекамск

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ОКСИЛЕНИЕМ МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЭТИЛЦЕЛЛОЗОВЬВА

***Аннотация:** Статья посвящена разработке процесса получения глиоксаля окислением моноэтиленгликоля и этилцеллозольва. В настоящее время главной проблемой является, то, что в России до сих пор нет заводов по производству глиоксаля.*

***Ключевые слова:** глиоксаль, моноэтиленгликоль, этилцеллозольв, катализатор, парофазное окисление.*

***Annotation:** The article is devoted to the development of the process of producing glyoxal by oxidation of monoethylene glycol and ethyl cellosolve. Currently, the main problem is that there are still no glyoxal plants in Russia.*

***Key words:** glyoxal, monoethylene glycol, ethyl cellosolve, catalyst, vapor phase oxidation.*

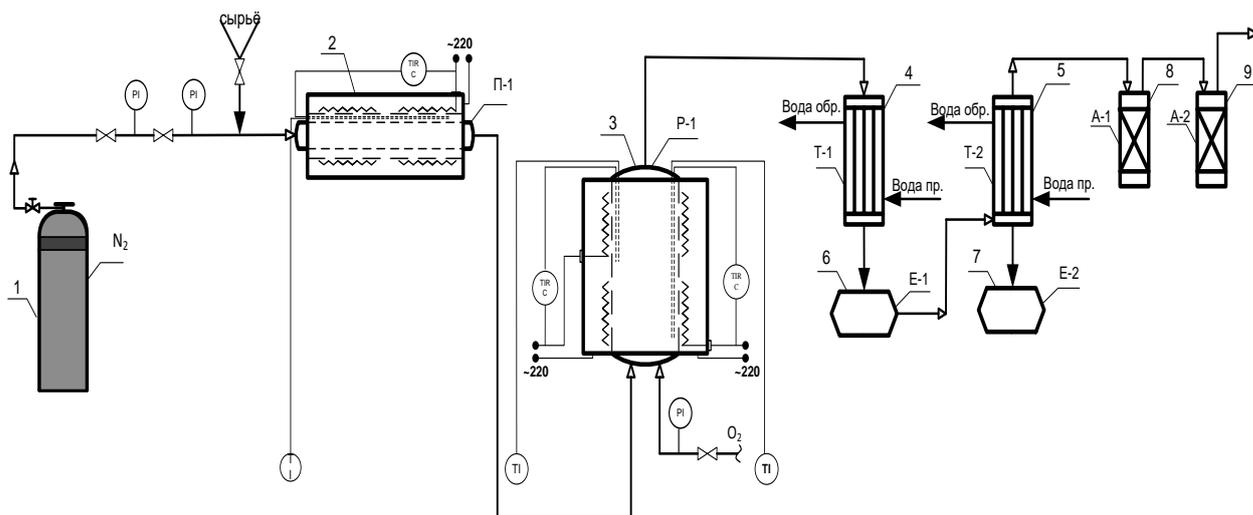
Синтез альдегидов парофазным каталитическим окислением простых и многоатомных спиртов осуществляется во всех промышленно-развитых странах мира. Таким путем получают, например, формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль и т.д. Их производство в мире непрерывно растет в связи с широким использованием в различных органических синтезах. Интерес к синтезу глиоксаля неуклонно растет. Мировое производство глиоксаля составляет свыше 1,5 млн. тонн в год. Основными производителями являются

Германия(BASF Co), США (Clariant Co, Fine Chemical, Division). В России производство глиоксаля отсутствует, хотя потребность в нем составляет свыше 10 тыс. тонн в год. Разнообразие промышленного использования глиоксаля и его соединений на его основе обусловлено повышенной химической активностью его молекулы. Очень важные перспективы применения глиоксаля открываются в фармацевтической промышленности. Основным применением является использование в создании нового поколения взрывчатых веществ и ракетных топлив: TNABN, К-56, TNAD, динитроглиоксальуреид, С1-20, ТЕХ и др. Широкий спектр производных глиоксаля представлен сульфаниламидными, противотуберкулезными и бактерицидными препаратами. [1]

В данной работе нами был проведен процесс получения глиоксаля окислением моноэтиленгликоля и этилцеллозольва. Процесс окисления проводится на серебряном катализаторе на пемзе, при температуре 350-500°С. Побочными продуктами данного процесса могут быть: ацетальдегид, гликолевый альдегид, глиоксальная и гликолевая кислоты, формальдегид. Сырьем процесса окисления служит моноэтиленгликоль.

Процесс окисления проводят в кварцевом реакторе с полкой для катализатора. Установка для проведения процесса показана на рисунке 1.

Исходное сырье заливается в емкость с капельной воронкой и боковым отводом, предназначенным для создания одинакового давления в емкости и системе. В крышке емкости имеется отверстие для подачи азота из баллона. Это необходимо для того, чтобы создавалось дополнительное давление на реакционное сырье. Данное сырье по каплям проходит по аллонжу, соединенного с капилляром, который имеет два отвода. В верхний отвод подается исходное реакционное сырье, в нижний – азот на реакцию окисления. В данном случае, азот в систему подается из баллона 1 через расходомер, регулируемый зажимом. После смешения реакционная масса направляется в испаритель 2, температура которого 220 °С.

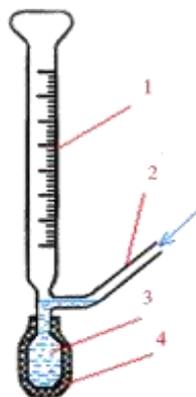


1 - баллон с азотом; 2 - печь (испаритель); 3 - реактор; 4 - холодильник кварцевый; 5 - прямой холодильник; 6,7 - приемники; 8,9 - абсорберы
 Рисунок 1 – Установка получения глиоксаля парофазным каталитическим окислением

Исходное сырье заливается в емкость с капельной воронкой и боковым отводом, предназначенным для создания одинакового давления в емкости и системе. В крышке емкости имеется отверстие для подачи азота из баллона. Это необходимо для того, чтобы создавалось дополнительное давление на реакционное сырье. Данное сырье по каплям проходит по аллонжу, соединенного с капилляром, который имеет два отвода. В верхний отвод подается исходное реакционное сырье, в нижний – азот на реакцию окисления. В данном случае, азот в систему подается из баллона 1 через расходомер, регулируемый зажимом. После смешения реакционная масса направляется в испаритель 2, температура которого 220 °С.

В данной работе воздух и азот подается в систему через пузырьковые расходомеры. Их используют для измерения объемного расхода невзрывоопасного газа, не содержащего пары и механические частицы, для калибровки (градуировки) и поверки пробоотборных устройств (аспираторов), а также для регулировки (настройки) расхода газов и газовых смесей перед подачей в приборы.

Метод основан на измерении времени перемещения пузырьков между двумя отметками бюретки, их обычно называют пленочно-пузырьковыми. Они довольно широко применяются при градуировке и поверке других расходомеров. Устройство мыльно-пленочно-пузырькового расходомера изображено на рисунке 2.



1 – бюретка, 2 – трубка для поступления газа, 3 - поверхностно-активное вещество, 4 – сосуд из резины

Рисунок 2 – Мыльно-пленочно-пузырьковый расходомер

Результаты привели в таблице 1.

Таблица 1 – Скорости подачи газов при зафиксированных положениях шкалы на различных расходомерах

Анализируемый газ	Положения калибровки на бюретке	Скорость, мл/с
1	2	3
N ₂	6,3	7,8
	8,3	9,1
	12,1	11,8
Воздух	6,2	10
	8,6	12,5
	12,3	16,7

Определили мольный расход воздуха и азота, проходящие 15 мл за определенное время, принимая полученные значения скорости за общий объем газа, то есть $V=W$.

Изучение процесса окисления в кварцевом реакторе позволило определить оптимальные параметры процесса.

Проведя хроматографическое исследование полученных продуктов выявлено влияние температуры и содержания кислорода в реакционной смеси на технико-экономические показатели процесса окисления этиленгликоля и этилцеллозольва.

При температуре менее 350 °С при достаточно высоком содержании кислорода в системе конверсия этиленгликоля мала. При температуре 350 °С наблюдается самопроизвольный разогрев реакционной зоны. Устойчивое протекание процесса при температуре ~ 400 °С возможно лишь в условиях невысокого содержания кислорода в системе ($O_2/МЭГ \sim 0,8-1,0$). С увеличением содержания кислорода в реакционной смеси приводит к росту конверсии процесса. Увеличение температуры процесса и содержания кислорода в реакционной смеси выше оптимального значения сопровождается падением селективности по глиоксалу. Максимальные значения конверсии и селективности процесса окисления этилцеллозольва, которые равны и составляют 50 % и 75 % соответственно достигается при тех же условиях.

На основе титриметрического метода анализа изучена зависимость выхода общих альдегидных групп от температуры и соотношения процесса. Были выявлены оптимальные параметры процесса окисления ($t = 400$ °С, соотношение кислорода к исходному сырью 0,8:1). При увеличении параметров выше оптимальных приводит к снижению выхода продукта.

В таблице 2 представлено сравнение методов получения глиоксаля.

Таблица 2 – Сравнение методов получения глиоксаля

Способ	Основное уравнение реакции	Катализатор	T, °C	Выход ГО, %	Недостатки
1	2	3	4	5	6
Окисление ацетальдегида азотной кислотой	$2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2(\text{CHO})_2 + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	SeO_2 NaNO_2 , UNO , AgNO_3	45 40	8-10 50	— Значительные потери дорогостоящего SeO_2 ; — Взрывоопасность; — Периодичность; — Высокая кислотность продукта; — Большие затраты на очистку от побочных продуктов.
Озонирование бензола	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{O}_3 \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \end{array} \right]_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 3\text{C}(\text{OH})_2$	—	25	10	— Высокая себестоимость получения озона; — Низкая конверсия бензола.
Окисление глицерина хромовой кислотой	$2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{НОСН}_2\text{СН}(\text{ОН})\text{СН}_2\text{ОН} + 6\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 3(\text{C}(\text{O})\text{H})_2 + 3\text{H}_2\text{CO} + 14\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	25	12	— образование наряду с глиоксалем эквимольных количеств формальдегида; — низкая конверсия глицерина.
Жидкофазное окисление этиленгликоля	$(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow (\text{C}(\text{O})\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{Ac})_2$ $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ $\text{Ni}(\text{Ac})_2$	50-200	8	— низкая конверсия этиленгликоля; — периодичность.
Парофазное окисление этиленгликоля	$(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow (\text{C}(\text{O})\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$	CuO/носитель Ag	550-650	62-65	—

Средняя оптовая цена на глиоксаль в 2015 г. составляет 400-450 тысяч рублей за 1 тонну. Себестоимость продукции составляет 280-320 тысяч рублей за 1 тонну.

Доля энергетических затрат в себестоимости продукции составляет 70 % от общей себестоимости.

Перспективным является разработка процесса получения глиоксаля окислением этилцеллозольва на серебряном катализаторе:

- энергетические затраты только на стадий испарения снижается на 35-40 %;
- возможность получения двух целевых продуктов (глиоксаль и ацетальдегид).

В настоящее время главной проблемой является, то, что в России до сих пор нет заводов по производству глиоксаля. Несмотря на это, в Томском государственном университете разрабатывают синтез глиоксаля научно-исследовательским путем. Произведенные опытные партии глиоксаля (более 1500 кг) разосланы для испытаний на сотни предприятий страны. В большинстве случаев получены положительные результаты. Установлена высокая перспективность потребления глиоксаля оборонными предприятиями, производящими высокоэнергетические вещества; проведены испытания глиоксаля в производстве красок в Ярославле; в Нижегородской области освоена технология додубливания глиоксалем ценных сортов кожи; в Дзержинске с применением кристаллического глиоксаля налажено производство клееного бруса [2].

Использованные источники:

1. Учебные материалы для студентов [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://vunivere.ru/work50103/page2>

2. Эксперт онлайн [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://expert.ru/2012/09/28/bijskij-glioksal/>