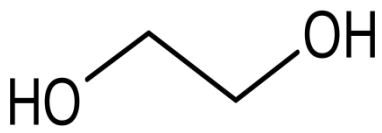
صناعة ألأثيلين كلايكول

Ethylene glycol production صناعة ألأثيلين :كلايكول

ألأثيلين كلايكول أحد أنواع الكحولات متعددة الهيدروكسيل مادة سائلة تركيبها الكيميائي CH_2OHCH_2OH أو



Ethylene glycol has become one of the world's important industrial chemicals.

ألأثيلين كلايكول ألأحادي اصبح من أحد ألمركبات ألصناعية ألمهمة عالميا لأستعماله في العديد من الصناعات ألأخرى كموا أولية أو أستعماله مباشرة.

This compound is produced from the hydration of EO which may produce in addition to monoethylene glycol, diethylene glycols and triethylene glycols.

ألأثيلين كلايكول ألأحادي يمكن ان يصنع من عملية أضافة الماء Hydration للـ EtO أي بتفاعل ألأثيلين أوكسايد مع ألماء. و ألنواتج ألثانوية المتكونة هي ألأثيلين كلايكول ألثنائي و ألأثيلين كلايكول ألثلاثي.

Since EtO is very reactive and hazardous to handle and ship most of ethylene glycols plants are located within pipelining distances.

بما أن الـ EtO فعال وخطر جدا و صعوبة التعامل معه لذلك تكون مصانع ألأثيلين كلايكول بالقرب من مصانع أنتاج ألأثيلين أوكسايد ويتم نقله بواسطة ألأنابيب. **(لماذا؟)**

Chemistry Process:

The chemistry of hydration is quite simple, it consist of reaction of EtO with water to form monoethylene glycols (MEG) followed by undesired reaction of additional oxide with the monoethylene glycols to form the heavy glycols {Diethylene glycol (DEG) and triethylene glycol (TEG)}.

كيمياء التصنيع تتضمن تفاعل بسيط للـ hydration تتكون من تفاعل الماء مع ألأثيلين أوكسايد لتكوين ألأثيلين كلايكول ألأحادي monoethylene glycols (MEG) يتبعه تفاعل اخر غير مرغوب فيه بين ألأثلين اوكسايد مع جزء من ألأثيلين كلايكول ألأحادي مما يؤدي الى تكون ألكلايكولات ثقيلة (الأثلين كلايكول ألثنائي (DEG) و ألأثيلين ألكلايكول الثلاثي(TEG)) التي تعتبر نواتج ثانوية (بالرغم من انها مطلوبة في بعض الصناعات) كما في التفاعلات أدناه:

The reactions as follows:

The most important variable affecting the glycols distribution is the water/EtO ratio.

أكثر ألمتغيرات التي تؤثر على النواتج سواء كانت ألأثيلين كلايكول ألأحادي أو النواتج ألثانوية (تلك الكلايكولات الثقيلة) هي نسبة ألماء الى ألأثيلين اوكسايد

In commercial plants, the production of DEG and TEG can be reduced by using large amount of excess water.

في المصانع أو ألأنتاج ألتجاري يمكن تقليل ألنواتج الثانوية (ألكلايكولات ألثقيلة) من خلال زيادة نسبة ألماء الى نسبة ألأثيلين أوكسايد.

However the ratio H_2O : EO (20 : 1) the heavier glycols will comprise less than 10 weight percent of the total glycol produced .

بكل ألأحوال ان افضل النسب لتقليل النواتج الثانوية عندما تكون نسبة الماء 20 الى 1 من ألأثيلين أوكسايد 20:1.

The rate of hydration reaction is dependent on the temperature and catalysed by acids.

معدل تفاعل الـ Hydration يعتمد على درجة ألحرارة و العامل المساعد ألحامضي.

The glycol distribution from the reactor is essentially unaffected by changes in pressure and temperature over the ranges (1- 30 bars, 190 -200°C).

أنتاج ألأثيلين كلايكول ألأحادي (MEG) لايتأثر بتغير الضغط و درجة الحرارة فوق الحراة (90-200 م)و ضغط (1-30 بار).

In addition at neutral or acidic conditions distribution is unchanged.

بألأضافة الى ذلك أن ظروف وسط التفاعل أذا كانت ألحامضية أو متعادلة لاتؤثر على أنتاج ألأثلين كلايكول ألأحادي.

While at basic catalysts (i.e. high PH) the higher glycols production will increase.

بينما ألوسط ألقاعدي (أي عندما تكون قيمة ألـ PH عالية اكثر من 7) يؤدي الى زيادة أنتاج الكلايكولات الثقيلة.

Using acids catalysts permits the hydration reaction to proceeds as lower temperature and pressures than those required for uncatalyzed conditions.

بنفس الوقت عندما يكون وسط التفاعل حامضي فأن تفاعل ألـ Hydration يستمر في درجة حرارة وضغط اقل من ذلك الذي بدون هذه العوامل.

The Chemical Reactions

ألتفاعلات ألكيمياء

<u>Process description</u>: **<u>وصف ألعملية ألصناعية</u>**

Flow diagram for halcon SD ethylene glycols plant.

The flow diagram of EtO process based on the hydration of EtO. Fig (1)

مخطط ألأنتاج للأثلين كلايكول المعتمد على عملية الـ hydration للأثيلين أوكسايد موضح في نهاية المحاضرة.

The feeds of both refined EtO and pure H_2O are mixed with a cold recycle water in a feed tank to produce a diluents oxide – water solution containing 8 to 12 weight percent EO.

- يمزج كل من ألأثيلين أوكسايد ألنقي و ألماء ألنقي في الخطوة ألأولى.

- يضاف المزيج انفا مع ماء بارد معاد Recycle من العملية الصناعية ويدخل الى خزان ألتغذية حيث يتكون محلول مخفف من ألأثيلين أوكسايد بنسة 8-12% نسبة وزنية.

The solution is pumped through preheaters (hot recycle water and steam) into an adiabatic reactor where the EO is hydrated

to produce monoethylene glycols and small amount of di and tri ethylene glycols.

ـألخطوة الثانية يضخ ألمحلول المخفف و من خلال مبادل حراري ليقوم بتسخينه الى درجة حرارة معينة الى مفاعل أديباتيكي (adiabatic rector) حيث تتم عملية ألـ hydration لأنتاج ألأثيلين كلايكول ألأحادي (MEG) مع كميات قليلة من ألكلايكولات ألثقيلة (DEG, TEG) .

When MEG is the preferred product the use of a large amount of excess water reduces the formation of heavier glycols.

و بما أن ألأثيلين كلايكول ألحادي هو ألمطلوب لذلك تضاف كميات كبيرة من ألماء لغرض تقليل تكون ألكلايكولات الثقيلة.

The glycol reactor is designed to provide sufficient time to react all the EtO. The reactor pressure is controlled at a level that avoids vaporization of EtO from the aqueous solution, and will depend on the initial concentration of the oxide and the reaction temperature.

يصمم مفاعل ألأنتاج بحيث يكون وقت التفاعل hydration كافي لتفاعل جميع ألأثيلين أوكسايد و الضغط بمستوى مسيطر عليه بحيث يتجنب تبخر ألأثلين أوكسايد من ألمحلول. أي أن التصميم يعتمد على تركيز ألأثيلين أوكسايد و درجة حرارة ألتفاعل.

However, published information shows that commercial reactors operating at temperature of 190 -200°C will be at pressures of 14- 22 bar.

على كل ألأنتاج ألتجاري للأثيلين كلايكول يعمل في ظروف

* 190-200 °م درجة حرارة

* ضغط 14-22 بار

The glycol- water mixture from the reactor is feed to the first evaporator which work at a medium –pressure level and is re-boiled using high – pressure steam.

مزيج الكلايكول/ماء المتكون في مفاعل الأنتاج يضخ الى المفاعل ألأول (المبخر) الذي يعمل تحت مستوى ضغط متوسط و يعاد الغليان بأستعمال بخار ماء المضغوط.

The following evaporator operates at lower pressure with final stage at low pressure or even under vacuum.

ألمبخر الثاني (ألعمود ألثاني) يعمل تحت ضغط اقل من السابق وقد يكون تحت الضغط المخلخل.

The evaporated water is recovered as an over head condensate is recycled back to the glycol reaction feed tank after heat exchange with cold reactor feed.

ألماء المتبخر من أعلى ألمفاعلات يعاد الى مرة ثانية ليمزج مع ألأثيلين أوكسايد و الماء (الذي مر ذكره في عملية ألأتصنيع أعلاه) بعد تبريده بواسطة المبادل الحراري.

The concentrated crude glycol solution leaving the final evaporation is stripped of its remaining water and light impurities in the light –ends column.

ألمحلول الكلايكول الخام المركز يسحب من عمود الفصل ليرسل الى وحدة فصل وتقطير ألكلايكولات عن بعضها والحصول على ألأثيلين كلايكول ألأحادي ألنقي. أما الماء و الشوائب الخفيفة تسحب من أعلى عمود ألفصل.

أعتمدت هذه الطريقة القديمة للأنتاج منذ عام 1925 . وقد طورت الصين و كذلك شركتي مسيوبوشي للكيمياويات وشل طرق أنتاج أخرى اسهل و أكثر أقتصادية و اكثر نقاوة.

ألطرق ألحديثة لأنتاج ألأثيلين كلايكول ألأحادي:

1-طريقة شركتي مسيوبوشي وشل:

تتضمن هذه الطريقة تطوير للطريقة السابقة الا انها اعتمدت على استعمال عامل مساعد يعتمد على الفسفور لتحويل الأثيلين أوكسايد ألى ألأثليلين كلايكول ألأحادي مع كمية قليلة من النواتج ألثانوية وسميت هذه ألطريقة بـ (OMEGA)

Only mono-ethylene glycol advanced (OMEGA) و تعطي هذه الطريقة أثليلين كلايكول ألأحادي بنسبة 99% مقارنة بـ 90% للطريقة ألسابقة. بالأضافة الى انها أكثر أقتصادية و في عام 2010 بدأ انتاج شركة شل لهذا المنتوج.

2-ألطريقة ألصينية

تعتمد الطريقة الصينية على تحضير ثنائي مثيل ألأوكزالات dimethyl oxalate من خلال اكسدة اول اوكسيد الكاربون مع نتريت المثيل methyl nitrite و من ثم عملية هدرجة لتلك الأوكزالات بالهيدروجين لأنتاج ألأثيلين كلايكول ألأحادي في الخطوة الأخيرة و تكون ألميثانول الذي يكون ناتج ثانوي يسحب و يفاعل مع حامض النتريك لتكوين نتريت المثيل ليعاد استعماله مرة ثانية في انتاج ألأثيلين كلايكول ألأحادي كما في ألمعادلات:

$CH_3OH + HNO_3 \text{ ---------- } CH_3NO_2$

$CH_3NO_2 + CO \text{ ---------- } CH_3OOC—COOCH_3$

$CH_3OOC—COOCH_3 + 4H_2 \text{ -------- } HOCH_2—CH_2OH + CH_3OH$

سؤال: ماهي المادة الرئيسية ألتي استعملت في ألأنتاج من غير حامض النتريك؟ و ألتي استهلكت؟

من اين يتم توفيرها؟

Glycol purification: تنقية و فصل ألأكلايكولات عن بعضها

The scheme for glycol purification process is shown below.

The crude glycols from glycol dehydration are sent to the MEG purification column where MEG is taken off as a side stream where the top product is recycled.

ألكلايكولات ألخام ألناتجة من عملية ألـ hydration ترسل الى وحدة ألتنقية ألمكونة من أربعة أعمدة فصل

ألأول: يفصل فيه ألـ MEG بعد تسخين المزيج الى درجات حرارة أعلى من 100م ليسحب من جانب ألعمود للحصول على MEG عالي ألنقاوة. أم ألمتبقي الذي يتضمن ألـ DEG و ألـ TEG يسحب من أسفل ألعمود.

Residues from the bottoms of the MEG column are feed to the DEG column, where the DEG product is taken overhead. The DEG column bottoms are feed to the DEG recycle column and the remaining DEG is taken overhead and recycled to the DEG purification column.

ألثاني: يغذى هذا ألعمود بألكلايكولات المسحوبة من أسفل ألعمود ألأول حيث يفصل ألـ DEG ألنقي من أعلى ألعمود أما ألمتبقي ألذي يحتوي على ألـ TEG و كمية قليلة من DEG فيرسل الى ألعمود ألثالث حيث يسحب ألـ DEG من ألأعلى ويدور الى عمود الفصل ألثاني لذلك يسمى العمود الثالث بـ (عمود أعادة ألتدوير).

Residues from the bottoms of DEG recycle column are feed to the TEG purification column where TEG product is taken over head.

ألرابع : ألمتبقي من عمود أعادة ألتدوير يحتوي بالدرجة ألأساس على ألـ TEG الذي يفصل بصورة نقية بألتسخين و تحت الضغط المخلخل ويفصل من أعلى ألعمود

The TEG column bottoms containing tetra ethylene glycols and heavier glycols are sent to waste disposal.

و ألمتبقي يكون من ألكلايكولات ألثقيلة تصرف على شكل مخلفات

Cooled MEG, DEG and TEG products are sent to rundown tanks and from there pumped to final storage.

ألكلايكولات النقية MEG, DEG, TEG ألمفصولة ترسل الى ألخزانات ألخاصة لها للتسويق.

ألمخطط يشمل طريقتين كلاهما مطلوب

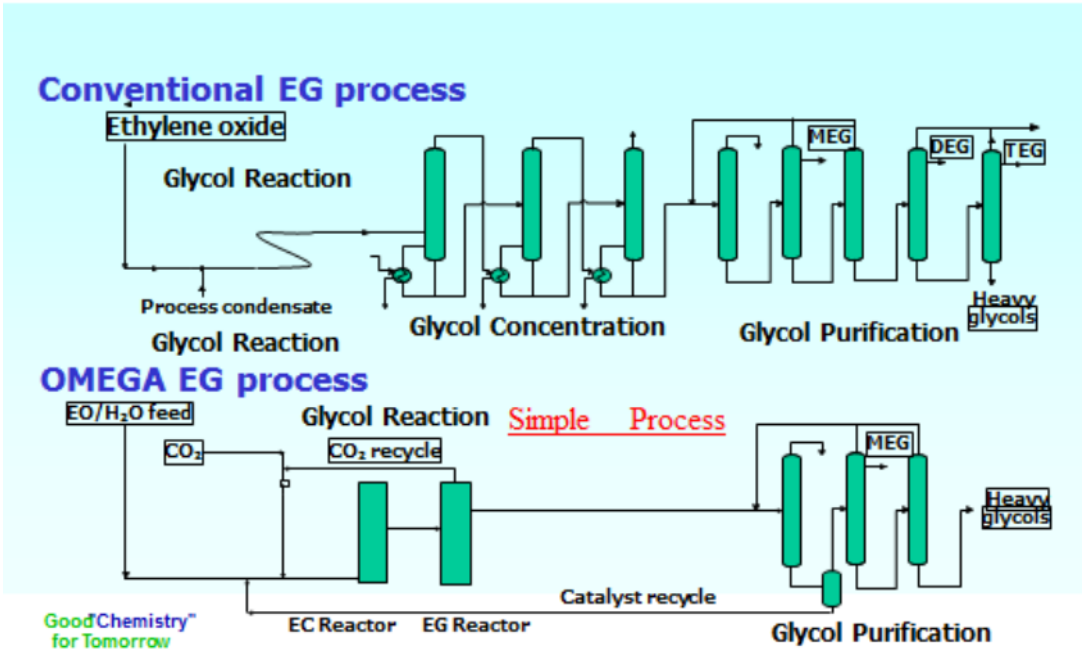
ألمخطط ألأول الطريقة الكلاسيكية وتتكون من:

- ثلاث مفاعلات للأنتاج.

- و أربعة مفاعلات لمرحلة التنقية.

ألمخطط ألثاني يترك للطالب لتحديده ماهي مراحله؟

OMEGA PROCESS FLOW



OMEGA process chemistry