УДК 66.087.97

ПЕРЕРАБОТКА ЛЕГКОЙ ФРАКЦИИ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА

Быковский Н.А., Кантор Е.А., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н.

Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Стерлитамак, e-mail: nbikovsky@list.ru

Исследован процесс переработки легкой фракции, образующейся при получении аминов взаимодействием 1,2-дихлорэтана с аммиаком, путем разделения аминов на фракции их ректификацией. Легкую фракцию, образующуюся на верхней тарелке ректификационной колонны и представляющую собой водный раствор с содержанием около 1% этилендиамина и около 2% аммиака, обрабатывали в электролизере с ионообменными мембранами. Электролизер состоял из трех камер. Катодная камера отделялась анионообменной мембраной. Анодная камера отделялась катионообменной мембраной. В катодную камеру помещали слабый раствор щелочи. В анодную камеру помещали фракцию, образующуюся на верхней тарелке ректификационной колонны. Показано, что в этом случае в средней камере электролизера можно получить концентрат, содержащий около 118 г/л этилендиамина и около 106 г/л аммиака и очищенную воду. Концентрат можно использовать на начальной стадии производства аминов. При этом практически исключается потеря этилендиамина и аммиака со сточными водами.

Ключевые слова: этилендиамин, аммиак, электролизер, ионообменные мембраны

RECYCLING THE LIGHT FRACTION OF THE DISTILLATION PROCESS IN THE PRODUCTION OF ETHYLENEDIAMINE

Bykovskiy N.A., Kantor E.A., Puchkova L.N., Fanakova N.N.

Sterlitamak Branch of Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak, e-mail: nbikovsky@list.ru

The process of recycling of the light fraction formed during the preparation of amines by the interaction of 1,2-dichloroethane with ammonia, by the separation of amines at a fraction of their rectification is investigated. The light fraction which is an aqueous solution containing about 1% of ethylenediamine and about 2% of ammonia is treated in the electrolyzer with the ion-exchange membranes. The electrolyzer consisted of three chambers. Cathode chamber was separated by an anion exchange membrane. The anode chamber was separated by an cation exchange membrane. In the cathode chamber was placed a weak solution of alkali. In the anode chamber was placed a fraction formed on the upper plate of the distillation column. It is shown that in this case it is possible to produce a concentrate containing about 118 g/l of ethylenediamine and about 106 g/l ammonia and purified water. The concentrate can be used at the initial stage of the production of amines. The loss of ethylenediamine and ammonia in wastewater is eliminated practically.

Keywords: ethylenediamine, ammonia, electrolyzer, ion-exchange membranes

Этилендиамин (ЭДА) находит применение в нефтехимической промышленности, в производстве красителей, эмульгаторов, стабилизаторов латексов, антиокислительных присадок к моторным маслам, пластификаторов, фунгицидов и других материалов [9].

В промышленности ЭДА в основном получают аммонолизом 1,2-дихлорэтана. Продуктом замещения атомов хлора на аминогруппы является промежуточное соединение – дигидрохлорид этилендиамина (ДГХ ЭДА):

$$C_2H_4Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl.$$

Реакцию аминирования дихлорэтана проводят 20–70% водным раствором аммиака при температуре до 180°С, давлении 0,8–7 МПа и мольном отношении дихлорэтана и аммиака 1:2–6,4 [4, 7].

Для выделения этилендиамина ДХГ ЭДА обрабатывают щелочью:

$$C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 2NaOH \rightarrow C_2H_4(NH_2)_2 + 2NaCl + 2H_2O,$$

после чего подвергают выпариванию и ректификации [5]. В процессе выпаривания получают газообразный аммиак, направляемый на стадию аминирования 1,2-дихлорэтана, амины, направляемые на ректификацию для их выделения, и насыщенный раствор поваренной соли с содержанием 1–2% аминов. В процессе ректификации в верхней части ректификационной колонны образуется водная фракция с содержанием около 1% этилендиамина и около 2% аммиака. Таким образом, сточные воды, образующиеся в производстве ЭДА, представляют собой насыщенный раствор поваренной соли с примесью аминов и водную фракцию процесса ректификации, содержащую ЭДА и аммиак. В расчете на 1 т ЭДА образуется около 3 м^3 насыщенного

раствора поваренной соли и около 14 м^3 водной фракции процесса ректификации. Поскольку содержание аминов и аммиака в этих стоках значительно превышает их предельно допустимые концентрации, то перед сбросом их подвергают многократному разбавлению.

Ранее авторами был исследован процесс переработки ДГХ ЭДА в электролизерах с ионообменными мембранами. Было показано, что можно заменить разрушение ДГХ ЭДА щелочью на его электрохимическую переработку. В этом случае, можно значительно уменьшить потребление щелочи для разрушения ДХГ ЭДА или полностью исключить ее из технологического цикла [1–3, 6, 8].

В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении процесса переработки легкой фракции, образующихся на стадии ректификации и представляющей собой воду, содержащую ЭДА и аммиак.

Материалы и методы исследований

Лабораторные исследования проводились на установке, представленной на рисунке.

Электролизер был разделен на 3 камеры катионообменной К и анионообменной А мембранами с рабочей поверхностью 38,5 см^2 каждая. В качестве катионообменной мембраны применялась мембрана марки МК-40, а в качестве анионообменной – мембрана марки МА-40. Через катодную камеру электролизера циркулировал 0,1 н раствор NaOH, а в анодной – сточная вода. На катоде происходило разложение воды с выделением водорода и генерацией ионов OH^-. На аноде разложение воды сопровождалось выделением кислорода и образованием в растворе ионов H^+. Ионы OH^- через анионообменную мембрану мигрировали в среднюю камеру электролизера. Дальнейшему продвижению их к аноду препятствовала катионообменная мембрана. Ионы NH_4^+ и ЭДА$^+$ через катионообменную мембрану мигрировали в среднюю камеру электролизера и концентрировались в ней. Таким образом, в средней камере электролизера происходило накопление концентрата, содержащего аммиак и этилендиамин. Концентрат из средней камеры по мере образования поступал в емкость.

Лабораторные исследования проводились с модельным раствором сточной воды, содержащей 10,1 г/л ЭДА и 19,2 г/л аммиака. Концентрацию ЭДА и аммиака определяли потенциометрическим титрованием с соляной кислотой.

Для исследования распределения ЭДА и NH_3 по камерам электролизера была поставлена серия опытов, в которых в анодной камере электролизера циркулировал раствор сточной воды объемом 200 мл,

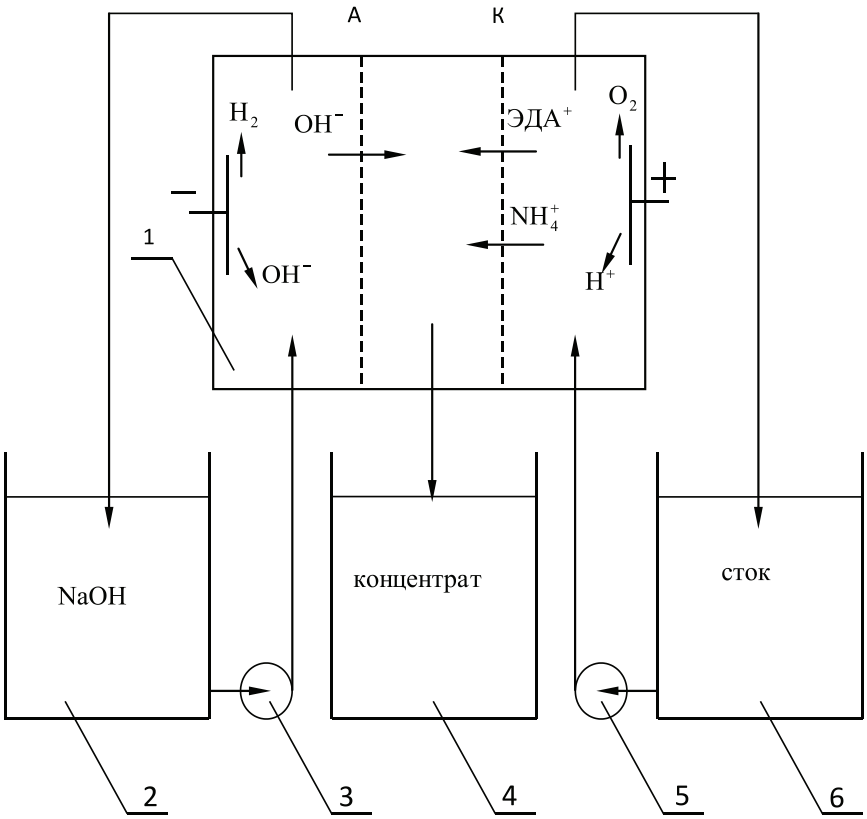

Схема лабораторной установки:
1 – электролизер; 2, 4, 6 – емкости; 3, 5 – насосы

в катодной камере циркулировал 0,1 н раствор гидроксида натрия объемом 200 мл, а в среднюю камеру заливалась дистиллированная вода. Таким образом, весь этилендиамин и аммиак в начале процесса циркулировал только в анодной камере. Начальное количество ЭДА и NH_3 составляло 2,02 г (0,0337 моль) и 3,84 г (0,226 моль) соответственно. Количество электричества, пропущенного через аппарат во всех опытах оставалось постоянным и составляло 1 А·ч. После пропускания через электролизер указанного количества электричества растворы, циркулировавшие в камерах аппарата, количественно собирались и анализировались на содержание этилендиамина и аммиака.

Для определения максимальной концентрации этилендиамина и аммиака в растворе, образующемся в средней камере электролизера, была поставлена серия опытов, в которой через анодную камеру циркулировал раствор этилендиамина и аммиака (сточная вода) объемом 1 л. Через катодную камеру циркулировал 0,1 н раствор гидроокиси натрия объемом 1 л. Раствор этилендиамина и аммиака, концентрируемый в средней камере аппарата, по мере накопления собирался в емкости. Через каждые 0,5 часа раствор, генерируемый в средней камере, анализировался на содержание этилендиамина и аммиака. Процесс электролиза продолжался до тех пор, пока концентрация веществ в растворе, образующемся в средней камере, не становилась постоянной.

Результаты исследования и их обсуждение

Экспериментальные результаты по распределению ЭДА и NH_3 в камерах аппарата представлены в табл. 1.

Наличие ЭДА и NH_3 в катодной камере электролизера обнаружено не было. Это указывает на то, что в результате протекания электрического тока в аппарате происходит перенос этилендиамина и аммиака из анодной камеры только в среднюю камеру электролизера. Анионообменная мембрана марки МА-40 полностью исключает перенос ионов ЭДА и аммиака по направлению к катоду. Невязка материального баланса (разность начального и конечного содержания компонента, отнесенная к его начальному содержанию в аппарате) различна для этилендиамина и аммиака. В случае ЭДА невязка материального баланса не превышает 2,5 %, что соответствует погрешности эксперимента.

В случае NH_3 невязка материального баланса достигает 7,8 %. Следует отметить, что для всех опытов суммарное количество аммиака, обнаруженное в электролизере после опыта, меньше, чем его начальное количество. Такое поведение NH_3 объясняется его повышенной летучестью в условиях, которые реализуются в аппарате.

Зависимость количества ЭДА и NH_3, перенесенных в среднюю камеру электролизера, от плотности тока отсутствует. В связи с этим для анализа затрат электричества на процесс концентрирования ЭДА и аммиака в средней камере электролизера и расчета выхода по току использовали средние значения масс ЭДА и NH_3, перенесенных в среднюю камеру электролизера. При этом рассматривали возможность существования в воде ионов $ЭДА^+$ $\left(OH-NH_3-CH_2-CH_2-NH_3^+\right)$ и $ЭДА^{2+}$ $\left({}^+NH_3-CH_2-CH_2-NH_3^+\right)$. Затраты электричества и выход по току представлены в табл. 2.

Таблица 1

Распределение этилендиамина и аммиака по камерам электролизера

Плотность тока, А/м^2	Масса ЭДА в камерах, г			Масса NH_3 в камерах, г			Невязка материального баланса, %	
	анодная	средняя	сумма	анодная	средняя	сумма	ЭДА	NH_3
65	1,11	0,90	2,01	3,19	0,35	3,54	0,5	7,8
130	1,06	0,92	1,98	3,21	0,34	3,55	2,0	7,6
195	1,04	0,94	1,98	3,18	0,36	3,54	2,0	7,8
260	1,09	0,93	2,02	3,20	0,40	3,60	0	6,3
389	1,11	0,90	2,01	3,19	0,38	3,57	0,5	7,0
519	1,06	0,91	1,97	3,21	0,38	3,59	2,5	6,5

Таблица 2

Затраты электричества и выход по току

Затраты электричества, А·ч			Сумма затрат, А·ч		Выход по току, %
$ЭДА^{2+}$	$ЭДА^+$	NH_4^+	$ЭДА^{2+}+NH_4^+$	$ЭДА^++NH_4^+$	
0,819	0,410	0,580	1,399	0,990	99,0

Таблица 3

Максимальное содержание этилендиамина и аммиака в средней камере электролизера

Плотность тока, А/м^2	130	195	260	389	519
Концентрация ЭДА, г/л	98,8	101,7	104,8	111,7	118,6
Концентрация NH_3, г/л	92,2	95,3	98,2	102,4	105,8

Анализ результатов показывает, что в случае переноса в среднюю камеру электролизера этилендиамина в виде ионов ЭДА$^{2+}$ количество электричества, необходимое для этого, равно 0,819 А·ч. Если учесть количество электричества, необходимое для переноса ионов NH_4^+ (0,580 А·ч), то суммарные затраты электричества должны составить 1,399 А·ч. Это намного больше количества электричества, пропущенного через электролизер в опыте. Расчет количества электричества на перенос ионов ЭДА$^+$ и NH_4^+ с большой точностью совпадает с количеством электричества, пропущенным через электролизер в опыте. Это указывает на то, что в водном растворе этилендиамин находится в виде иона ЭДА$^+$. Выход по току, рассчитанный по переносу в среднюю камеру ионов ЭДА$^+$ и NH_4^+, составил 99,0 %.

Максимальное содержание этилендиамина и аммиака в растворе, образующемся в средней камере электролизера, представлено в табл. 3.

Максимальная концентрация этилендиамина и аммиака в растворе, образующемся в средней камере электролизера, возрастает с увеличением плотности тока. Так при плотности тока равной 130 А/м^2 концентрация этилендиамина в средней камере электролизера поднимается до 98,8 г/л, а концентрация аммиака – до 92,2 г/л. Увеличение плотности тока до 519 А/м^2 приводит к повышению концентрации этилендиамина до 118,6 г/л и аммиака – до 105,8 г/л.

Заключение

По данным, представленным в литературе [4], для производства 1 т этилендиамина необходимо затратить около 2,7 м^3 водного раствора аммиака с концентрацией примерно 50 %. Как было отмечено ранее, объем стока с верхней тарелки ректификационной колонны составляет около 14 м^3. Очевидно, что использование этой сточной воды для приготовления раствора аммиака, используемого на стадии аминирования 1,2-дихлорэтана, невозможно из-за ее большого количества.

Электрохимическая переработка легкой фракции, образующейся на стадии ректификации и представляющей собой воду, содержащую ЭДА и аммиак, в мембранном электролизере позволяет получать концентрат, содержащий до 118 г/л этилендиамина и до 105 г/л аммиака. При этом объем концентрата, получаемого из 14 м^3 сточной воды, составляет примерно 1,5 м^3. Объем концентрата позволяет полностью использовать его для приготовления аммиачной воды, применяемой в процессе получения аминов. При этом исключается потеря этилендиамина и аммиака со сточными водами, а сточные воды можно сбрасывать в ХЗК без дополнительного разведения.

Список литературы

1. Быковский Н.А., Кантор Е.А., Муллабаев И.М., Пучкова Л.Н. Способ выделения амина // Патент России № 2437965. Заявлено 12.11.2010. Опубликовано 27.12.2011, бюл. № 36.

2. Быковский Н.А., Муллабаев И.М., Кантор Е.А. Влияние электрохимической обработки на качество сточных вод в производстве этилендиамина // Экология и промышленность России. – 2010 – декабрь – С. 8–10.

3. Быковский Н.А., Чернышов В.В., Васильев В.П., Морозов Ю.Д., Федоров В.М. Способ выделения пиперазина // Авт. свид. СССР № 1155597. Заявлено 21.06.1982. Опубликовано 15.01.1985.

4. Загидуллин Р.Н. Способ получения этилендиамина и полиэтиленполиаминов // Патент России № 2226189. Заявлено 25.10.2002. Опубликовано 27.03.2004, бюл. № 9.

5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 736 с.

6. Муллабаев И.М., Быковский Н.А., Кантор Е.А. Электрохимическая обработка аминохлоргидрата этилендиамина в четырехкамерном непроточном мембранном электролизере // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 5. – С. 153–154.

7. Тестова Н.В., Сухова О.Б., Ионе К.Г. Способ получения триэтилендиамина // Патент России № 2114849. Заявлено 09.04.1996. Опубликовано 10.07.1998.

8. Чернышов В.В., Быковский Н.А., Федоров В.М., Васильев В.П., Морозов Ю.Д., Ибраков М.Ш., Давыдов В.С. Способ получения этилендиамина // Авт. свид. СССР № 1140414. Заявлено 26.11.1982. Опубликовано 15.10.1984.

9. Этилендиамин [электронный ресурс]: сайт. – URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/этилендиамин.