Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности

ИНФОМАЙН
исследовательская группа
www.infomine.ru

Обзор рынка гликолей (этиленгликоль, пропиленгликоль, бутилдигликоль) в России

Москва
июнь, 2022

Демонстрационная версия

С условиями приобретения полной версии отчета можно ознакомиться на странице сайта по адресу: http://www.infomine.ru/research/19/661

Общее количество страниц: 88 стр.

Стоимость отчета различных комплектаций поставки:
1. Базовая - файл формата PDF - 84 тыс.рублей
2. Расширенная - файлы формата PDF + Word - 90 тыс.рублей
3. Пользовательская - файлы формата PDF + Word + первичные базы в Excel - 96 тыс.рублей
4. Представительская - файлы формата PDF + Word + первичные базы в Excel + 2 экз. печатной версии подписанных, прошитых, с подписью генерального директора и скрепленных печатью компании - 101 тыс.рублей
5. Максимальная - файлы формата PDF + Word + первичные базы в Excel + 2 экз. печатной версии подписанных, прошитых, с подписью генерального директора и скрепленных печатью компании + презентация, изготовленная на основании данных отчета в .ppt - 121 тыс.рублей

Этот отчет был подготовлен экспертами ООО «ИГ «Инфомайн» исключительно в целях информации. Содержащаяся в настоящем отчете информация была получена из источников, которые, по мнению экспертов Инфомайн, являются надежными, однако Инфомайн не гарантирует точности и полноты информации для любых целей. Инфомайн приложил все возможные усилия, чтобы проверить достоверность имеющихся сведений, показателей и информации, содержащихся в исследовании, однако клиенту следует учитывать наличие неустранимых сложностей в процессе получения информации, зачастую касающейся непрозрачных и закрытых коммерческих операций на рынке. Исследование может содержать данные и информацию, которые основаны на различных предположениях, некоторые из которых могут быть неточными или неполными в силу наличия изменяющихся и неопределенных событий и факторов. Кроме того, в ряде случаев из-за погрешности при округлении, различий в определениях, терминах и их толкованиях, а также использования большого числа источников, данные могут показаться противоречивыми. Инфомайн предпринял все меры для того, чтобы не допустить очевидных несоответствий, но некоторые из них могут сохраняться.
Информация, представленная в этом отчете, не должна быть истолкована, прямо или косвенно, как информация, содержащая рекомендации по инвестициям. Все мнения и оценки, содержащиеся в настоящем материале, отражают мнение авторов на день публикации и подлежат изменению без предупреждения. Инфомайн не проводит какую-либо последующую работу по обновлению, дополнению и изменению содержания исследования и проверке точности данных, содержащихся в нем. Инфомайн не несет ответственность за какие-либо убытки или ущерб, возникшие в результате использования любой третьей стороной информации, содержащейся в настоящем отчете, включая опубликованные мнения или заключения, а также последствия, вызванные неполнотой представленной информации.
Этот документ или любая его часть не может распространяться без письменного разрешения Инфомайн либо тиражироваться любыми способами. Заказчик имеет право проводить аудит (экспертизу) исследований рынков, полученных от Исполнителя только в компаниях, имеющих членство ассоциации промышленных маркетологов ПРОММАР (http://www.prommar.ru) или силами экспертно-сертификационного совета ассоциации ПРОММАР. В других случаях отправка исследований на аудит или экспертизу третьим лицам считается нарушением авторских прав.

Copyright © ООО «ИГ «Инфомайн».

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация **8**

Введение **10**

1. Технология производства гликолей, используемое в промышленности сырье **14**
1.1 Способы производства 14
1.2. Сырье для производства гликолей в России. Направления и объемы поставок сырья 20

2. Производство гликолей в России **22**
2.1. Качество выпускаемой продукции 22
2.2. Производство в 2010-2021 гг. 25
2.3. Основные предприятия-производители 30
2.4. Текущее состояние крупнейших предприятий-производителей гликолей в России 32
2.4.1. АО «СИБУР-Нефтехим» (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) *32*
2.4.2. ПАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань, Республика Татарстан) *34*
2.4.3. ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Республика Татарстан) *37*
2.4.4. ООО «Химпром» (Кемеровская обл.) *41*

3. Внешнеторговые операции с гликолями РФ в 2010-2021 гг. **43**
3.1. Экспорт 45
3.2. Импорт 47

4. Обзор российских цен на гликоли в 2010-2021 гг. **49**
4.1. Текущие внутренние цены 49
4.2. Экспортно-импортные цены 52

5. Потребление гликолей в России **55**
5.1. Баланс производства-потребления в 2010-2021 гг. 55
5.1.1. Моноэтиленгликоль *55*
5.1.2. Прочие гликоли *57*
5.2. Структура потребления 58
5.3. Основные отрасли-потребители гликолей 60
5.3.1. Химическая и нефтехимическая промышленность *61*
АО «Полиэф» (г. Благовещенск, Респ. Башкортостан) 64
АО «Экопэт» (г. Калининград) 65
АО «Завод Новых Полимеров «СЕНЕЖ» (г. Солнечногорск, Московская обл.) 67
АО «СИБУР-ПЭТФ» (г. Тверь) 69
5.3.2. Автомобильная отрасль *70*
ООО «Делфин Дистрибьюшен» (г. Пушкино, Московская обл.) 74

АО «Обнинскоргсинтез» (г. Обнинск, Калужская обл.).....76
ООО «Тосол-Синтез» (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) 77
5.3.3. Производство антиобледенительных жидкостей..... 78
ООО «Авиафлюид Интернешнл» (г. Москва) 79
5.3.4. Прочие отрасли..... 81

6. Прогноз развития рынка гликолей в России на период до 2027 г. 82

Приложение 1. Контактная информация крупнейших российских предприятий-производителей гликолей 86
Приложение 2. Контактная информация крупнейших российских предприятий-потребителей гликолей..... 87

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1: Материальный баланс процесса синтеза этиленгликоля из этиленоксида
Таблица 2: Мощности по производству окиси этилена и окиси пропилена в России в 2021 г.
Таблица 3: Технические характеристики этиленгликоля (согласно ГОСТ 19710-83)
Таблица 4: Технические характеристики пропиленгликоля (квалификация «ч») (согласно ТУ 6-09-2434-81)
Таблица 5: Технические характеристики дипропиленгликоля (смесь изомеров) (согласно ТУ 2632-069-53081079-2010)
Таблица 6: Технические характеристики полигликолей-3 (согласно ТУ 2422-005-53081079-2006)
Таблица 7: Технические характеристики водного раствора пропиленгликоля - ВРПГ (согласно ТУ 2422-113-53081079-2012)
Таблица 8: Технические характеристики бутилдигликоля
Таблица 9: Производство диолов и многоатомных спиртов в России по предприятиям-производителям в 2010-2021 гг., тыс. т
Таблица 10: Мощности по производству гликолей в России в 2021 г., тыс. т в год
Таблица 11: Производство моноэтеленгликоля в России по предприятиям в 2010-2021 гг., тыс. т
Таблица 12: Некоторые финансовые показатели АО «СИБУР-Нефтехим» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 13: Некоторые финансовые показатели ПАО «Казаньоргсинтез» в 2012-2020 гг., млн руб.
Таблица 14: Некоторые финансовые показатели ПАО «Нижнекамскнефтехим» в 2012-2020 гг., млрд руб.
Таблица 15: Некоторые финансовые показатели кемеровского ООО «Химпром» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 16: Объемы внешнеторговых операций России с гликолями в 2010-2021 гг., тыс. т
Таблица 17: Объемы экспорта гликолей Россией по странам-получателям в 2010-2021 гг., тыс. т, тыс. $
Таблица 18. Экспорт российского МЭГ в 2015-2021 гг. по компаниям-производителям, тыс. т
Таблица 19: Объемы импорта гликолей Россией по странам-поставщикам в 2010-2021 гг., тыс. т, тыс. $
Таблица 20. Цены предприятий-производителей на МЭГ в России в 2019-2021 гг., руб./т
Таблица 21: Экспортно-импортные цены на гликоли в России в 2010-2021 гг., $/кг

Таблица 22: Баланс производства-потребления этиленгликоля в России в 2010-2021 гг., тыс. т, %
Таблица 23: Баланс производства-потребления пропиленгликоля и бутилдигликоля в России в 2010-2021 гг., тыс. т
Таблица 24: Объемы потребления этиленгликоля в России по отраслям в 2010 г., 2015 г. и 2021 г., тыс. т, %
Таблица 25: Индекс производства в отдельных отраслях промышленности России в 2013-2021 гг., % к предыдущему году
Таблица 26. Мощности предприятий по выработке ПЭТФ в России
Таблица 27. Направления поставок МЭГ для производства ПЭТФ в России в 2015-2021 гг.
Таблица 28: Некоторые финансовые показатели АО «Полиэф» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 29: Некоторые финансовые показатели АО «Экопэт» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 30: Некоторые финансовые показатели АО «Завод Новых Полимеров «СЕНЕЖ» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 31: Некоторые финансовые показатели АО «СИБУР-ПЭТФ» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 32. Производство автомобилей, частей и принадлежностей для автомобилей в РФ в 2010-2021 гг., тыс. штук
Таблица 33: Некоторые финансовые показатели ООО «Делфин Дистрибьюшен» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 34: Некоторые финансовые показатели АО «Обнинскоргсинтез» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 35: Некоторые финансовые показатели ООО «Тосол-Синтез-Инвест» в 2012-2021 гг., млн руб.
Таблица 36: Некоторые финансовые показатели ООО «Авиафлюид Интернешнл» в 2007-2021 гг., млн руб.
Таблица 37. Проекты по строительству новых производств ПЭТФ в России

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1: Технологическая схема синтеза этиленгликоля из этиленоксида
Рисунок 2: Доли крупнейших предприятий-производителей этиленоксида в суммарном потенциале его российского производства
Рисунок 3: Динамика производства диолов и спиртов многоатомных в России в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 4: Доли крупнейших предприятий-производителей моноэтиленгликоля в России в 2021 г., %
Рисунок 5: Динамика производства гликолей АО «СИБУР-Нефтехим» в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 6: Динамика производства гликолей и продукции на их основе ПАО «Казаньоргсинтез» в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 7: Схема потоков нефтехимических производств ПАО «Нижнекамскнефтехим»
Рисунок 8: Динамика производства гликолей ПАО «Нижнекамскнефтехим» в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 9: Динамика производства пропиленгликолей кемеровским ООО «Химпром» в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 10: Динамика экспорта и импорта моноэтиленгликоля в РФ в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 11: Динамика экспорта гликолей в РФ в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 12: Динамика экспорта гликолей в РФ в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 13: Динамика экспортно-импортных цен на моноэтиленгликоль в РФ в 2010-2021 гг., $/кг
Рисунок 14: Динамика экспортно-импортных цен на пропиленгликоль в РФ в 2010-2021 гг., $/кг
Рисунок 15: Динамика экспортно-импортных цен на бутилдигликоль в РФ в 2010-2021 гг., $/кг
Рисунок 16: Динамика основных показателей российского рынка МЭГ в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 17: Отраслевая структура потребления этиленгликоля в России в 2021 г., %
Рисунок 18: Динамика производства ПЭТФ в России в 2010-2021 гг., тыс. т
Рисунок 19: Динамика производства легковых автомобилей в России в 2010-2021 гг., тыс. штук
Рисунок 20: Численность российского автопарка легковых машин в 2010-2021 гг., млн штук
Рисунок 21: Сегментация российского рынка антифризов по типу базовой жидкости в 2021 г., %
Рисунок 22: Структура российского рынка антифризов по крупнейшим игрокам в 2021 г., %
Рисунок 23: Прогноз производства-потребления этиленгликоля в России на период до 2027 г., тыс. т

Аннотация

Настоящий отчет является **первым изданием** исследования рынка гликолей в России.

Цель исследования – анализ российского рынка гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутилдигликоля).

Объектами исследования являются гликоли (этиленгликоль, пропиленгликоль, бутилдигликоль).

Данная работа является **кабинетным исследованием**. В качестве **источников информации** использовались данные Росстата, Федеральной таможенной службы РФ, статистики железнодорожных перевозок РФ; данные базы UNdate, отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, а также интернет-сайтов производителей и потребителей гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутилдигликоля).

Хронологические рамки исследования: 1910-2021 гг.; прогноз – 2022-2027 гг.

География исследования: Российская Федерация – комплексный подробный анализ рынка.

Отличительной особенностью настоящего обзора является исследование рынка каждого рассматриваемого гликоля в отдельности (используемое сырье и его поставки, объемы производства, экспорта-импорта, баланс производства-потребления). Прогноз учитывает ситуацию на рынке, которая может сложиться в результате проведения Россией специальной операции на территории Украины.

Отчет состоит из **6** частей, содержит **88** страниц, в том числе **23** рисунка, **37** таблиц и **2** приложения.

В **первой главе** приведены сведения о существующих технологиях производства гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутилдигликоля), их особенностях, требуемом для производства сырье. Также представлены данные об основных поставщиках сырья, направлениях и объемах поставок.

Вторая глава посвящена производству гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутилдигликоля) в России в 2010-2021 гг. Здесь представлены требования существующей нормативно-технической документации к качеству гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутилдигликоля), статистика производства рассматриваемой продукции, в том числе по предприятиям-производителям. Также описано текущее состояние крупнейших производителей гликолей.

В **третьей главе** отчета приводятся данные о внешнеторговых операциях России с гликолями (этиленгликолем, пропиленгликолем, бутилдигликолем) в 2010-2021 гг.

В **четвертой главе** проанализированы сведения об уровне цен на рассматриваемые продукты на внутреннем рынке, а также данные об изменениях экспортно-импортных цен в 2010-2021 гг.

В **пятой главе** рассматривается потребление гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутилдигликоля) в России в 2010-2021 гг. Приведены балансы производства-потребления этой продукции, отраслевая структура потребления, описано текущее состояние основных потребляющих отраслей и текущее состояние и перспективы развития крупнейших предприятий-потребителей.

В **шестой главе** отчета приводится прогноз развития российского рынка гликолей на период до 2027 г.

В **приложениях** даны адреса и контактная информация основных российских предприятий-производителей и потребителей гликолей.

Целевая аудитория исследования:

- участники рынка гликолей – производители, потребители, трейдеры;
- потенциальные инвесторы.

Предлагаемое исследование претендует на роль **справочного пособия** для служб маркетинга и специалистов, принимающих управленческие решения, работающих на рынке гликолей.

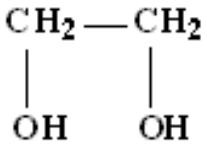
Введение

Гликоли (диолы, двухатомные спирты) – класс органических соединений, содержащих в молекуле 2 гидроксильные группы. Имеют общую формулу $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Гликоли получают окислением алкенов в водной среде. Например, при действии перманганата калия или кислорода воздуха в присутствии серебряного катализатора алкены превращаются в двухатомные спирты.

В наибольших объемах гликоли применяют в качестве теплоносителей (обычно это растворы этиленгликоля и пропиленгликоля).

<u>Этиленгликоль</u> (моноэтиленгликоль или МЭГ, диоксиэтан, этандиол) – бесцветная прозрачная маслянистая жидкость без запаха, имеет структурную формулу



По общепринятой международной классификации отнесен к 3 классу опасности. Употребление внутрь 100 мл МЭГ смертельно для человека. Пары его также токсичны. Относится к классу горючих веществ, самовоспламенение его происходит при 120°С.

Способность МЭГ выдерживать нагрев до высокой температуры позволяет использовать его в качестве теплоносителя инженерных систем. Низкая температура кристаллизации (достигает нижних пределов в 65 градусов ниже нуля примерно при 40% в растворе) позволяет использовать гликоль в качестве сырья для антифризов систем охлаждения.

Отметим, что концентрированный водный раствор гликоля обладает сильной коррозионной активностью, в связи с чем в промышленности для защиты элементов инженерных сетей его применяют только с пакетом антикоррозионных присадок. Не проявляет коррозионной активности к алюминию и нержавеющим сталям.

В качестве компонента антифризов и тормозных жидкостей используют до 60% вырабатываемого этиленгликоля.

Вторым основным применением МЭГ (свыше 40% мирового потребления) является его использование в качестве сырья для производства полимеров: полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиуретанов, целлофана и др.

Среди прочих применений этиленгликоля выделим использование его:

- в органическом синтезе для защиты карбонильной группы путём получения 1,3-диоксолана; в качестве высокотемпературного растворителя;
- в качестве растворителя красящих соединений;

- в качестве исходного сырья для изготовления специального взрывчатого вещества – нитрогликоля (более дешевый и доступный аналог нитроглицерина);
- как компонента жидкости «И», используемой для предотвращения обводнения авиационных топлив;
- с целью поглощения воды и предотвращения образования гидрата метана, способного забить трубопроводы во время добывания газа в открытом океане;
- в качестве криопротектора при производстве жидкостей для охлаждения компьютерной и цифровой техники, изготовлении конденсаторов и получении 1,4-диоксина.

Диэтиленгликоль (ДЭГ) наряду с моноэтиленгликолем является продуктом гидратации окиси этилена. Применяется в производстве сложных эфиров, полиуретанов, олигоэфиракрилатов, в качестве экстрагента ароматических углеводородов, для осушки природного газа и в других областях промышленности, в качестве основного компонента антифризов, гидравлических и гидротормозных жидкостей, как растворитель нитратов целлюлозы и полиэфирных смол.

Триэтиленгликоль (ТЭГ) является побочным продуктом производства этиленгликоля и диэтиленгликоля. Применяется в качестве сырья для олигоэфиракрилатов, полиэфиракрилотов, пластификаторов и других продуктов органического синтеза. Триэтиленгликоль технический марки Б используют в качестве жидкого осушителя природного газа и в системах кондиционирования воздуха, в качестве добавки для гидравлических и тормозных жидкостей.

Полигликоли представляют собой побочный продукт производства этиленгликоля и диэтиленгликоля. Смесь кубовых остатков производства гликолей моно-, ди-, три-, тетра-, пентагликолей моноэтиловых эфиров три-тетраэтиленгликолей. Применяются в производстве смол, растворителей, низкозамерзающих и гидравлических жидкостей, в промышленности органического синтеза.

Пропиленгликоль или ПГ (пропандиол, изомеры 1,2-пропандиол и 1,3-пропандиол) – прозрачная вязкая жидкость без цвета и запаха, имеет структурную формулу $CH_2(OH)$-$CH(OH)$-CH_3. В промышленных масштабах получают 1,2-изомер.

По статистике почти половина пропандиола применяется как сырье для получения ненасыщенных полиэфирных смол. Это возможно благодаря свойству гликоля вступать в химическую реакцию с ненасыщенными малеиновыми ангидридами и изофталевой кислотой. Продуктом реакции

становится частично ненасыщенный сополимер, который в дальнейшем сшивается и образует термореактивную пластмассу.

В результате реакции пропиленгликоля и оксида пропилена получают полимеры для производства полиуретана, олигомеры и другие органические соединения.

Одно из ключевых свойств гликоля – повышение и понижение температуры жидкостей – нашло применение при производстве противообледенительных жидкостей для самолетов, автомобильных антифризов, теплоносителей для инженерных систем и климатического оборудования. Низкая токсичность вещества позволяет использовать его в отопительных системах с открытым контуром, на объектах с повышенными требованиями к экологической безопасности.

Пищевой пропиленгликоль (по международной классификации – E1520) применяется как растворитель и консервант продуктов. Корма для животных, производство табачных изделий и жидкостей для парогенераторов, производство средств косметики и личной гигиены – еще несколько областей использования 1,2-пропандиола.

Бутилдигликоль (бутилкарбитол, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, 2-(2-бутоксиэтокси)этанол) является гликолевым эфиром. Это прозрачная низколетучая, высококипящая жидкость со слабым гликолевым запахом. Химическая формула $C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$ или $C_8H_{18}O_3$.

Бутилдигликоль хорошо смешивается со многими растворителями, в том числе со спиртами, кетонами, сложными эфирами, альдегидами, алифатическими углеводородами, эфирами гликолей, водой.

Относится к веществам 4-го класса опасности: не вызывает острой реакции при однократном контакте с кожей, практически нетоксичен. Жидкость легковоспламеняемая, поддерживает горение в атмосфере.

В лакокрасочной промышленности бутилдигликоль используют как добавку в покрытия горячей сушки. В составах на основе меламина, карбамида, эпоксидной смолы или фенола он улучшает растекаемость уже в концентрации 1-3%. Бутилдигликоль также уменьшает пузырение покрытий.

В печатном деле вещество применяют для изготовления красок, закрепляемых водой. В промышленности это один из компонентов очистителей и обезжиривателей для металлических поверхностей, смазочно-охлаждающих жидкостей, сырье для производства пеногасителей, пластификаторов, стабилизатор для пестицидов, коалесцент для латексных клеев.

Бутилдигликоль является одним из наиболее активно применяющихся представителей класса гликолевых эфиров. Его производство (150-200 тыс. т в год) составляет примерно половину суммарной их выработки Евросоюзом. Крупнейшие компании-производители: BASF, BP, Dow, Sasol, Shell.

Водно-гликолиевые растворы изготавливают на основе этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пропиленгликоля, с добавлением химически очищенной воды. Применяют в качестве основы для получения низкозамерзающих охлаждающих жидкостей (антифризов, тосолов, гидравлических жидкостей), в качестве хладоносителя, теплоносителя систем отопления и кондиционирования.

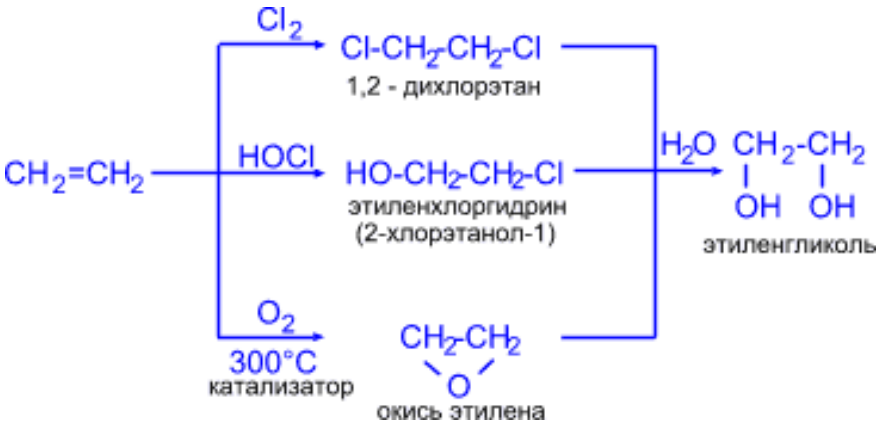
Кубовая жидкость – побочный продукт производства этиленгликоля и диэтиленгликоля. Смесь кубовых остатков производства гликолей моно-, ди-, три-, тетра-пентагликолей моноэтиловых эфиров три-и тетраэтиленгликолей. Применяют в производстве смол, растворителей, низкозамерзающих и гидравлических жидкостей, в промышленности органического синтеза.

1. Технология производства гликолей, используемое в промышленности сырье

1.1 Способы производства

Двух- и трехатомные спирты получают теми же способами, что и одноатомные. В качестве исходных соединений могут быть использованы алкены, галогенопроизводные и другие соединения.

1. ***Этиленгликоль*** (моноэтиленгликоль, этандиол-1,2) синтезируют из этилена различными способами:



Однако в промышленности наиболее популярным являяется получение этиленгликоля из этилена при помощи окисления последнего кислородом в присутствии серебряного катализатора, а затем последующей гидратации оксида этилена (этиленоксида) при 10 атм и 190-200°С или при 1 атм и 50-100°С в присутствии 0,1-0,5% серной или ортофосфорной кислоты, достигая 90% выхода МЭГ.

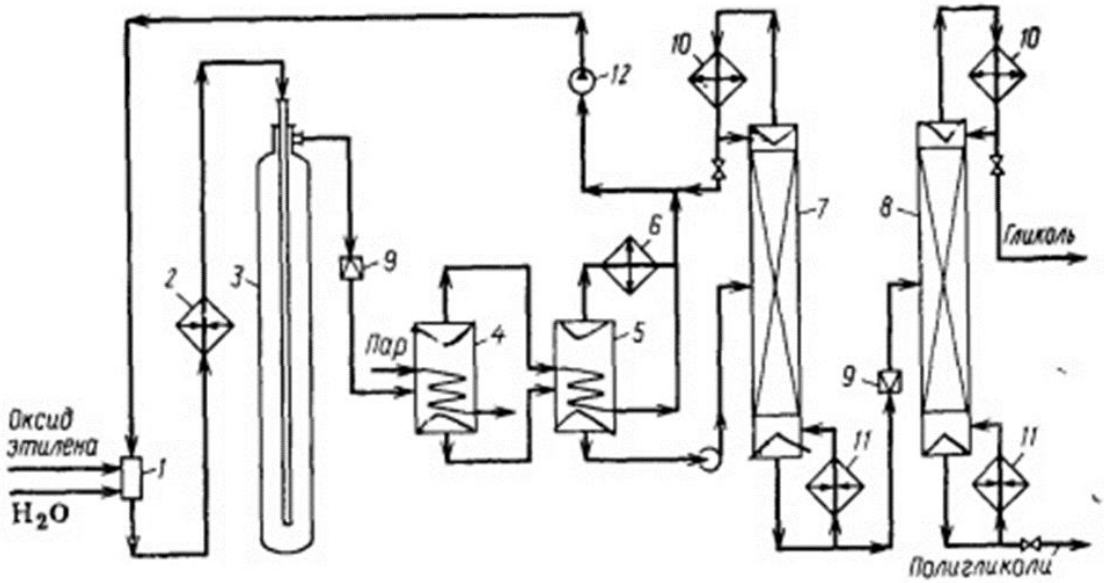
Исходную шихту готовят из свежего и оборотного водного конденсата и этиленоксида, причем концентрация оксида составляет 12-14%, что соотвествует примерно 15-кратному мольному избытку воды по отношению к α-оксиду. Этиленоксид, свежий и оборотный конденсат подают под давлением в смеситель 1 и затем в паровой подогреватель 2 (рисунок 1).

Там шихта нагревается до 130-150°С и поступает в реактор 3 адиабатического типа. Смесь проходит вначале по центральной трубе аппарата и дополнительно подогревается горячей реакционной массой, находящейся в объеме реактора, где и образуются продукты.

Кроме этиленгликоля, ди- и триэтиленгликоля, побочно получаются ацетальдегид (за счет изомеризации этиленоксида) и продукты его уплотнения.

По выходе из реактора жидкость, нагретую до 200°С, дросселируют до атмосферного давления, причем часть воды испаряется, а жидкость охлаждается до 105-110°С.

Рисунок 1: Технологическая схема синтеза этиленгликоля из этиленоксида



1 — смеситель; 2 — паровой подогреватель; 3 — реактор; 4, 5 — выпарные аппараты, 6 — конденсатор; 7, 8 — ректификационные колонны; 9 — редукционные клапаны; 10 — дефлегматоры; 11 — кипятильники; 12 — насос

Источник: обзор специализированной литературы

Смесь поступает в аппарат 4, являющийся первой ступенью многокорпусной выпарной установки; следующие ступени ее работают при все более глубоком вакууме (вплоть до 133 Па) и обогреваются за счет сокового пара с предыдущей стадии [на схеме показана, кроме первой (аппарат 4), только последняя ступень выпаривания в аппарате 5. Выходящую из аппарата 5 кубовую жидкость для отделения остатков воды подвергают ректификации в вакуумной колонне 7, причем все водные конденсаты объединяют и возвращают на приготовление исходной шихты и затем на реакцию. Смесь гликолей из колонны 7 поступает в вакуумную колонну 8, где отгоняется достаточно чистый этиленгликоль, а в кубе о так и остается смесь ди- и триэтиленгликоля. Эти продукты также представляют большую ценность, и их разделяют на дополнительной вакуум-ректификационной установке.

Как правило, производство этиленгликоля объединяют с производством этиленоксида. При этом используют очищенный товарный этиленоксид или 9-12% раствор, что снижает себестоимость этиленгликоля, но ухудшает его качество.

Материальный баланс производства представлен в таблице 1.

Таблица 1: Материальный баланс процесса синтеза этиленгликоля из этиленоксида

Сырье	Масса, кг	Продукты	Масса, кг
Этиленоксид	327	Моноэтиленгликоль	454
Вода (избыток)	268	Тяжелые гликоли*	16
		Непрореагировавшая вода	125

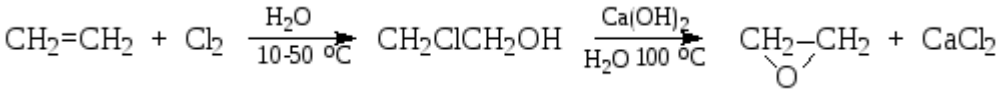
* - Ди-, три- и тетраэтиленгликоли

Источник: обзор специализированной литературы

Таким образом, для производства 1 тонны МЭГ требуется порядка 0,72 тонн этиленоксида.

Этиленгликоль может быть получен также взаимодействием этиленоксида с CO_2 при температуре 80-120˚С и давлением 2-5 Мпа в присутствии галогенидов щелочных металлов, аммония или аминов с последующей гидратацией образующегося этиленкарбоната. Этот метод позволяет использовать водный раствор этиленоксида (1:1), выход 97-98%.

Помимо этого всё ещё востребованной остается другая методика: получение этиленгликоля при помощи гидролиза этиленхлоргидрина. Так, в присутствии щелочей раствор этиленхлоргидрина легко гидролизуется до этиленгликоля:

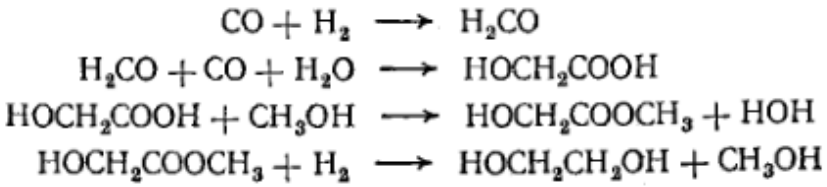


или:

$$ClCH_2CH_2OH + NaOH \rightarrow HOCH_2CH_2OH + NaCl$$

Этилен при обработке водным раствором хлора превращается в этиленхлоргидрин, который при взаимодействии с гашеной известью дает окись этилена с выходом 85%. Главным недостатком метода является использование газообразного хлора.

Существует также способ получения МЭГ из синтез-газа (или формальдегида) по реакциям:



Получение этиленгликоля из формальдегида организовано в США фирмой E. I. du Pont de Nemours and Co. По этому способу смесь паров формальдегида и воды (объемное соотношение 1:1) абсорбируется водным раствором гликолевой кислоты (мольное соотношение 1:2) с примесью

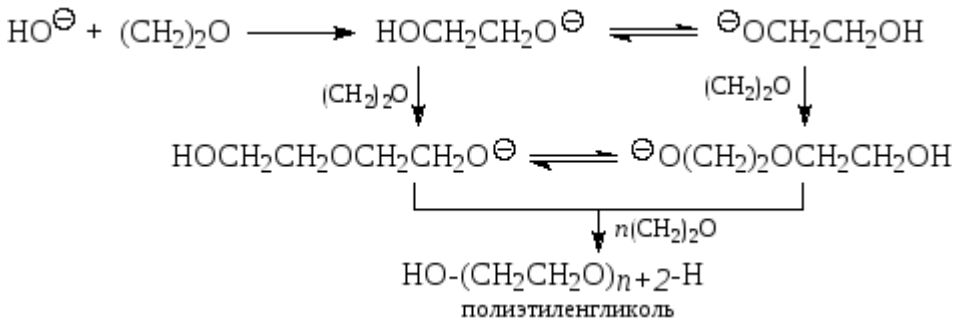
каталитических количеств серной кислоты и затем пропускается через реактор вместе с избытком окиси углерода при 200°С и 70 Мпа (время контакта 5 мин).

В результате образуется гликолевая кислота (выход 90-95%), выделяемая перегонкой при пониженном давлении. После этерификации гликолевой кислоты метиловым спиртом и очистки эфира перегонкой, проводится гидрирование метилового эфира гликолевой кислоты при 200°С и 3 МПа в присутствии катализатора медь-хромат бария. На стадии восстановления получают этиленгликоль с выходом 90%. Данный метод не получил широкого распространения вследствие многостадийности и высокой коррозионности среды, но может быть перспективным при снижении стоимости и расширении производства синтез-газа.

Во всех случаях полученный продукт проходит тщательную очистку, поскольку даже небольшое содержание сторонних примесей отрицательно сказывается на его свойствах. К примеру, в присутствии в составе этиленгликоля таких веществ, как полигликоли и диэтиленгликоль, значительно уменьшается его термостабильность. Поэтому в продукте высокого качества процент сторонних соединений должен быть минимальным. Особенно это касается хлорсодержащих веществ и альдегидов. Массовая доля основного соединения должна быть не менее 99,5%.

Выпускают этиленгликоль двух марок: волоконный и антифризный. Для волоконного предъявляют очень жесткие требования к содержанию примесей альдегидов.

2. ***<u>Полиэтиленгликоли</u>*** (карбовакс) – полимеры с молярной массой от нескольких сотен до ста тысяч – получают при взаимодействии окиси этилена с этиленгиколем, инициируемом сильным основанием. Так как этиленгликоль содержит две функциональные группы, полимер растет с обоих концов:



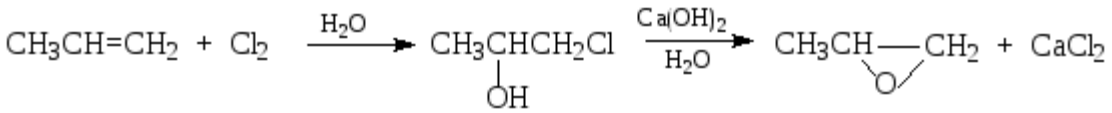
Полиэтиленгликоли находят применение в качестве смазочных масел, компонентов парфюмерных мазей и жидкой фазы в газожидкостной хроматографии.

3. ***<u>Пропиленгликоль</u>*** в промышленности синтезируется некаталитической гидратацией пропиленоксида при температуре 180-260°С, давлении около 1,6 МПа и мольном соотношение вода : пропиленоксид около 15:1.

Технологическая схема процесса аналогична схеме получения этиленгликоля гидратацией этиленоксида. При этом в качестве товарных продуктов получают 85,5% (масс.) пропиленгликоля, 13% дипропиленгликоля и 1,5% трипропиленгликоля.

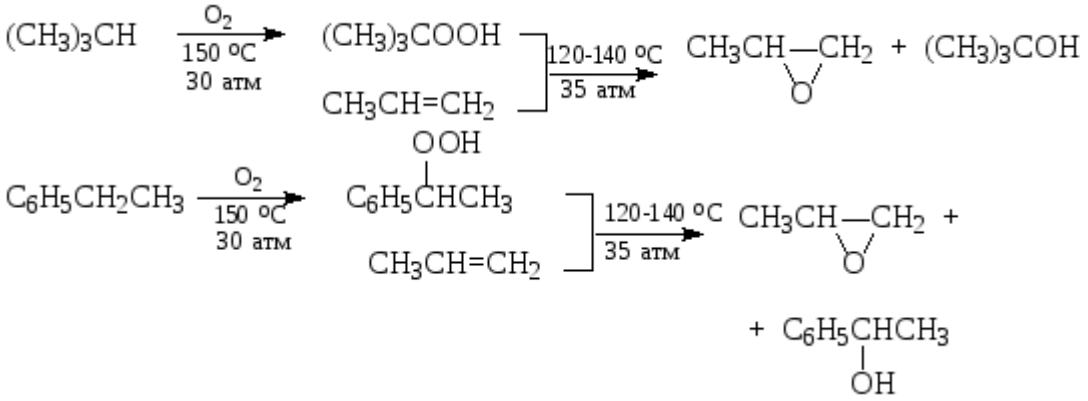
Гидратация осуществляется в реакторе. Вытекающий из реактора раствор гликолей с концентрацией пропиленгликоля 20%, упаривается при пониженном давлении. Выделение гликолей производится в вакууме на ректификационной колонне.

Отметим, что окись пропилена до 1970 г. получалась только из хлоргидрина пропилена, как это уже было описано ранее для этилена.



Все попытки получения окиси пропилена прямым окислением пропилена кислородом на серебряном катализаторе были безуспешны, поскольку окислению подвергались С-Н связи метильной группы в аллильном положении к двойной связи.

Позже был разработан альтернативный промышленный метод синтеза окиси пропилена, известный под названием Халкон-процесса (Halcon). В Халкон-процессе пропилен окисляется до его оксида под действием трет-бутилгидропероксида или гидропероксида этилбензола. Необходимые гидропероксиды образуются в результате окисления изобутана или этилбензола в жидкой фазе кислородом при 120-150°С и давлении 30 атм. При этом реализуется примерно 25%-ное превращение углеводорода в гидропероксид. Гидропероксид далее реагирует с пропиленом в жидкой фазе при 120-140°С и давлении 35 атм в присутствии солей молибдена как катализатора. 2 варианта Халкон-процесса могут быть описаны следующими уравнениями:

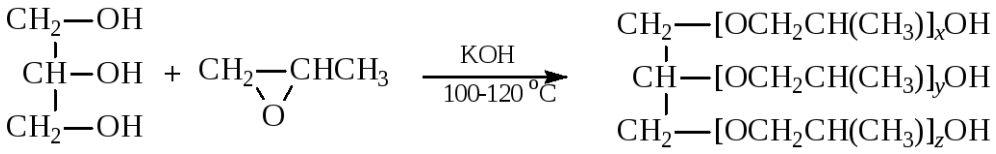


Выход окиси пропилена в расчете на пропилен составляет 90%. И в том, и в другом варианте помимо окиси пропилена при эпоксидировании

получается $(CH_3)_3COH$ или $C_6H_5CH(OH)CH_3$. На каждую тонну окиси пропилена образуется 3 тонны третичного бутилового спирта и 3,5 тонны 1-фенилэтанола. Третичный бутиловый спирт используется для повышения октанового числа бензина или для получения изобутилена. 1-Фенилэтанол превращают в стирол при дегидратации над TiO_2 или силикагелем при 200-400°.

Ежегодное производство окиси пропилена в США составляет порядка 2 млн т.

Окись пропилена используется для получения пропиленгликоля и полиэфирполиолов. Полиэфирполиолы образуются при конденсации глицерина с пропиленоксидом:



Средняя молярная масса таких полиолов колеблется в интервале 3000-5000, они применяются в проиаводстве полиуретанов.

В настоящее время крупнейшими производителями пропиленгликоля в мире являются Китай, США и Германия, общий объем его производства составляет около 2,7 млн т в год. Крупнейшие компании-производители – международные химические концерны BASF, Dow Chemical, химическая компания LyondellBasell и Arrow Chemical Gr. C. (Китай).

Среди российских предприятий следует отметить ПАО «Нижнекамскнефтехим» и Кемеровский ООО ПО «Химпром».

3. ***Бутилдигликоль*** получают из бутилцеллозольва (химическая формула – $C_6H_{14}O_2$). Последний вырабатывается крупными нефтехимическими компаниями из оксида этилена и безводного н-бутанола (в избытке) с применением катализаторов и последующим фракционированием образующихся гликолевых эфиров:

$$C_2H_4O + C_4H_9OH \rightarrow C_4H_9OC_2H_4OH$$

В России бутилцеллозольв (бутилгликоль, монобутиловый эфир этиленгликоля) вырабатывает ПАО «Казаньоргсинтез». Его используют, как в производстве бутилкарбитола, так и в качестве растворителя.