

О.М. Баранов, доц., канд. хим. наук;
С.В. Петрова-Куминская, доц., канд. хим. наук;
К.А. Визгунов, студ.; Н.А. Касьян, студ.
(МГУП, г. Могилев)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

В условиях синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТ) образуются побочные продукты, ухудшающие качество полимера и создающие трудности при очистке отгоняемого этиленгликоля (ЭГ). Регенерируемый ЭГ для возврата в производство должен содержать минимум примесей. Одним из источников образования побочных веществ является дегидратация самого ЭГ под воздействием высоких температур, диоксида титана, катализаторов и стабилизаторов синтеза ПЭТ. Этиленгликоль может превращаться в диэтиленгликоль (ДЭГ), ацетальдегид (АА), диоксан (ДО), метилдиоксолан (МДО) и другие продукты. В работе ставилась задача изучить влияние каждого отдельного фактора. Для оценки состава ЭГ и идентификации имеющихся в нем примесей подобраны условия хроматографического анализа на приборе «Хромос ГХ 1000» (таблица 1).

Таблица 1 - Условия газохроматографического анализа ЭГ

Показатель	Значение
Материал колонки	кварц
Длина колонки, м	60
Внутренний диаметр колонки, м·10 ⁻³	0,63
Неподвижная жидкая фаза	Carbowax-40М (ПЭГ-40 000)
Объем пробы, мм ³	0,5
Температурная программа термостата колонок, °С	
1-й изотермический участок, °С	60
время, мин	10
Подъем температуры, °С/мин	10
время, мин	14
2-й изотермический участок, °С	200
время, мин	6
Температура испарителя, °С	250
Температура детектора, °С	200
Давление газа-носителя (аргон) на входе в колонку, кПа	1,0

Нами было изучено влияние на этиленгликоль 4-х марок диоксида титана разных производителей и с различным содержанием примесей и катализаторов поликонденсации – оксида, ацетата и гликолята сурьмы при температурах 250-280 °С. Нагрев ЭГ с реагентами прово-

дился в запаянных ампулах в течение 1 и 2-х часов. Воздействие повышенных температур в течение 1; 3 и 5 часов не привело к существенным изменениям состава ЭГ, что подтверждает данные о его высокой термической стабильности. После нагрева в присутствии TiO_2 в ЭГ появились примеси МДО и ДЭГ, но в количествах не более 0,3%. Не обнаружено различий в действии четырех марок TiO_2 . Следовательно, диоксид титана незначительно влияет на устойчивость ЭГ. Результаты изучения процесса нагрева ЭГ с соединениями сурьмы приведены в таблице 2 (содержание реагентов в масс.% от ЭГ; ЭОН – этанол).

Таблица 2 – Состав этиленгликоля

Температура, °С	Содержание компонента, %					
	Sb ₂ O ₃ 0,024%, 1 час	Sb(CH ₃ COO) ₃ 0,049%, 1 час	Sb ₂ (C ₂ H ₄ O ₂) ₃ , 0,035%		Sb ₂ (C ₂ H ₄ O ₂) ₃ , 0,070%	
			1 час	2 часа	1 час	2 часа
250	0,13-АА	0,05-АА	0,35-АА	0,03-АА	0,09-АА	0,13-АА
	0,32-ЭОН	0,21-ЭОН	0,05-ДО	0,08-ДО	0,04-ДО	0,10-ДО
	0,37-ДО	0,27-ДО	0,86-МДО	1,12-МДО	1,26-МДО	1,42-МДО
	5,54-МДО	4,40-МДО	98,73-ЭГ	98,73-ЭГ	98,61-ЭГ	98,35-ЭГ
	0,07-ДЭГ	0,08-ДЭГ		0,04-ДЭГ		
260	0,10-АА	0,12-АА	0,06-АА	0,05-АА	0,12-АА	0,18-АА
	0,06-ЭОН	0,25-ЭОН	0,07-ДО	0,11-ДО	0,08-ДО	0,13-ДО
	0,45-ДО	0,51-ДО	0,96-МДО	1,24-МДО	1,53-МДО	1,89-МДО
	5,06-МДО	6,18-МДО	98,86-ЭГ	98,60-ЭГ	98,28-ЭГ	97,70-ЭГ
	0,65-МАЭГ	0,10-ДЭГ				0,10-ДЭГ
0,13-ДЭГ						
280	0,26-АА	0,12-АА	0,06-АА	0,07-АА	0,15-АА	0,19-АА
	1,05-ЭОН	0,25-ЭОН	0,11-ДО	0,12-ДО	0,10-ДО	0,14-ДО
	5,84-ДО	0,53-ДО	1,09-МДО	1,34-МДО	1,64-МДО	1,94-МДО
	92,10-ЭГ	6,35-МДО	98,17-ЭГ	98,47-ЭГ	97,99-ЭГ	97,52-ЭГ
	0,37-МАЭГ	91,80-ЭГ			0,12-ДЭГ	0,20-ДЭГ
0,15-ДЭГ	0,85-МАЭГ					
0,23-др.примеси	0,10-ДЭГ					

Как следует из представленных данных, наибольшую инертность по отношению к ЭГ проявляет гликолят сурьмы; оксид и ацетат сурьмы вызывают образование значительного количества побочных продуктов, среди которых преобладает МДО (его содержание в ЭГ достигает 6,4%). С повышением температуры количество побочных веществ увеличивается. Влияние температур (в принятом диапазоне), как и времени нагрева – 1 и 2 часа, при использовании гликолята сурьмы менее выражено. С позиции воздействия на ЭГ этот катализатор наиболее предпочтителен для синтеза ПЭТ.